Versuche zur Synthese des Pentazols

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT (SEKTION II)

DER

KGL. BAYER. LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT

ZU MÜNCHEN

VORGELEGT VON

Guillaume de Montmollin

aus **Neuchâtel** (Schweiz).

ZÜRICH 1910

Dissert.-Druckerei Gebr. Leemann & Co.

Stockerstr. 64

Versuche zur Synthese :: :: des Pentazols :: ::

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT (SEKTION II)

DER

KGL. BAYER. LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT

ZU MÜNCHEN

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

VORGELEGT VON

Guillaume de Montmollin

aus **Neuchâtel** (Schweiz).

ZÜRICH ⊟ 1910

Dissert.-Druckerei Gebr. Leemann & Co.

Stockerstr. 64

Meinen lieben Eltern

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. O. Dimroth, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab, und mich bei ihrer Ausführung in freundlichster Weise mit Rat und Tat unterstützte, sowie Seiner Exzellenz, Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolph Ritter v. Baeyer, für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Theoretischer Teil. Seit

I. Abschnitt: Versuche zur Pentazolsynthese 10

II. Abschnitt: Über Diazohydrazide aus Acylhydrazinen . . 31

A. Diazohydrazide aus Diacylhydrazinen 31

B. Diazohydrazide aus Monoacylhydrazinen 37

1. Konstitution der Diazohydrazide aus Monoacylhydrazinen 37

2. Eigenschaften der Diazohydrazide aus Monoacylhydrazinen 44

III. Abschnitt: Über Tetrazole 47

Experimenteller Teil.

I. Abschnitt: Diazoverbindungen und Acylhydrazinen . . 54

A. Diazoverbindungen und Diacylhydrazine 54

1. Diazoverbindungen und Diacetylhydrazin 54

a) Benzoldiazoniumchlorid und Diacetylhydrazin, 1-Phenyl-5-methyltetrazol 54

b) p.Toluoldiazoniumchlorid und Diacetyldhydrazin, p.Toluolazodiacethylhydrazin, 1-p.Tolyl-5-methyltetrazol 56

c) p.Nitrobenzoldiazoniumchlorid und Diacetylhydrazin, p.Nitrobenzolazodiacetylhydrazin, 1-p. Nitrobenzol-5-methyltetrazol 58

d) Versuch das Diacetylhydrazin mit 1 Mol. Diazosulfanilsäure und hierauf mit 1 Mol. p.Toluoldiazoniumchlorid zu kuppeln 63

2. Diazoverbindungen und Diformylhydrazin . . . 64

a) Benzoldiazoniumchlorid und Diformylhydrazin. 1-Phenyltetrazol 64

Seite

b) p.Toluoldiazoniumchlorid und Diformylhydrazin. 1-Tolyltetrazol 66
c) p.Nitrobenzoldiazoniumchlorid und Diformylhydrazin. 1-p.Nitrophenyltetrazol 66
3. Diazoverbindungen und Dibenzoylhydrazin . . . 66
4. Diazoverbindungen und Hydrazindicarbonsäurediaethylester 68
a) Darstellung des Hydrazindicarbonsäurediaethylester 68
b) Benzoldiazoniumchlorid und Hydrazindicarbonsäurediaethylester, 1-Phenyl-5-oxytetrazol . . 69
c) Tribrombenzoldiazoniumsulfat und Hydrazindicarbonester, Reaktionen des Tribrombenzolazohydrazindicarbonester 71

B. Diazoverbindungen und Monoacetylhydrazine . . . 76
1. Diazoverbindungen und Monobenzoylhydrazin . . 76
a) Darstellung des Monobenzoylhydrazins . . . 76
b) Monobenzoylhydrazin und Benzoldiazoniumchlorid, 1-5-Diphenyltetrazol 76
c) Monobenzoylhydrazin und p.Nitrobenzoldiazoniumchlorid, 1-p.Nitrophenyl-5-phenyltetrazol . . 77
2. Monoacetylhydrazin und Diazoverbindungen . . 79
a) Monoacetylhydrazin und Benzol, bzw. Toluoldiazoniumchlorid 70
b) Monoacetylhydrazin und p.Nitrobenzoldiazoniumchlorid, Reaktionen des p.Nitrobenzolazomonoacetylhydrazins 80
c) p.Nitrobenzolazomonoacetylhydrazin und p.Toluoldiazoniumchlorid 82
d) Monoacetylhydrazin und Diazosulfanilsäure, Reaktionen des Na-Salzes des Benzol-p.sulfosäureazomonoacetylhydrazins. Silbersalz des 1-p. Phenylsulfosäure-5-methyltetrazols. Kupplung des Diazohydrazides mit p.toluoldiazoniumchlorid 83
3. Semicarbazid und Diazoverbindungen 87
a) Semicarbazid und Benzoldiazoniumchlorid . . 87
b) Semicarbazid und p.Toluoldiazoniumchlorid, Reaktionen des p.Toluolazosemicarbazides . . . 88
c) Semicarbazid und Diazosulfanilsäure 91

Seite

II. Abschnitt: Weitere Versuche zur Pentazolsynthese . . 92

1. Versuch mit Natriumazid und Stickstoff 92
2. Versuch mit Dioxyammoniak und Phenyltriazen . . 92
3. Versuche mit Azoharnstoff und Azoguanidinderivaten 93

Darstellung von Carbaminsäureazid 93
Harnstoffazocyanid 94
Versuche zur Darstellung von Harnstoffazosulfon . . 94
Darstellung von Amidoguanidin aus Natriumcyanamid und Hydrazinsulfat 96
Guanidinazocyanid und Diazoverbindungen 98
Guanidinazocyanid und p.Nitrobenzoldiazoniumchlorid 98
Guanidinazocyanid und p.Toluoldiazoniumchlorid . . 99
Darstellung eines Guanidinazosulfons 100
Guanidinazosulfon und p.Toluoldiazoniumchlorid . . 101

Theoretischer Teil.

I. Abschnitt.
Versuche zur Pentazolsynthese.

Vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung der von Dimroth und Merzbacher angestellten Versuche zur Synthese des Pentazolsringes:

und wenn auch dieses Ziel nicht erreicht wurde, haben sich doch einige bemerkenswerte Resultate ergeben, die hier beschrieben werden sollen.

Um einen Anhaltspunkt zu gewinnen, welche physikalischen und chemischen Eigenschaften dem Stickstoffünfring etwa zukommen könnten, soll eine kurze Zusammenstellung des Hauptcharakters des Cyclopentadiens und der fünfgliederigen stickstoffhaltigen Ringsysteme gegeben werden, die sich von diesen dadurch ableiten, dass man die Methylen-, bezw. die Methingruppen der Reihe nach durch NH oder N ersetzt. Diese heterocyclischen Verbindungen, das Pyrrol, Pyrazol, Glyoxalin, das 1. 2. 3. und das 1. 2. 4. Triazol, Tetrazol, und die am Stickstoff phenylierten Derivate dieser Verbindungen sind fast

alle bekannt und mehr oder weniger genau beschrieben.

Das Cyclopentadien ist flüssig und siedet bei 40°. In Wasser ist es unlöslich, in organischen Lösungsmitteln aber ist es leicht löslich. Chemisch ist es fast indifferent, es löst Kalium (nicht aber Natrium) unter Wasserstoffentwicklung auf, die Metallverbindung wird durch Alkohol sofort zersetzt. Bemerkenswert ist die grosse Unbeständigkeit gegen Säuren und Alkalien und die grosse Tendenz zur Polymerisation.

Das Pyrrol ist ebenfalls flüssig, es siedet bei 126°. In Wasser ist es wenig löslich, leicht löslich dagegen in organischen Lösungsmitteln. Es ist etwas saurer als das Cyclopentadien und gibt schon mit konzentrierter wässriger Kalilauge Pyrrolkalium. Zugleich ist es eine sehr schwache Base. Das Pyrrol neigt ebenso zur Polymerisation wie das Cyclopentadien.

Das Pyrazol schmilzt bei 65,9° und siedet bei 186°. In Wasser, sowie in organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Seine wässrige Lösung reagiert neutral, doch besitzt es schwach basische Eigenschaften. Gegen Säuren, sowie Alkalien ist es beständig; von Permanganat wird es in der Kälte nur langsam angegriffen.

Das Glyoxalin schmilzt bei 88—89°, siedet bei 255°. Es besitzt etwa dieselbe Löslichkeit wie das Pyrazol, ist aber stärker basisch. Es wird nicht durch Chromsäure angegriffen, wohl aber sofort durch Permanganat oxydiert.

Das 1.2.3. Triazol schmilzt bei 22,5° und siedet bei 202°. Es ist löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol und Aether, nicht

aber in Ligroin. Es ist zugleich eine sehr schwache Base und eine sehr schwache Säure. Gegen Oxydationsmittel ist es sehr beständig.

Das 1.2.4. Triazol schmilzt bei 121° und siedet bei 260°. Im chemischen Charakter gleicht es seinem Isomeren.

Das Tetrazol endlich schmilzt bei 155°, ist schon bei 100° flüchtig und lässt sich beim vorsichtigen Erhitzen sublimieren.

In Wasser ist es leicht löslich, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol oder Ligroin. Es ist eine schwache Säure, die sich in Soda unter Kohlensäureentwicklung löst, gegen Oxydationsmittel ist es sehr beständig und wird durch rauchende Salzsäure erst im Rohr bei 200° zersetzt.

Hieraus ist ersichtlich, dass im allgemeinen eine regelmässige Abstufung der chemischen und physikalischen Eigenschaften vorhanden ist, und wenn man annimmt, dass die gesetzmässigen Aenderungen, welche durch den Ersatz der CH-Gruppe durch Stickstoff hervorgerufen werden, sich auf das Endglied, das Pentazol, erstrecken, so sollte dies etwa folgende Eigenschaften besitzen:

Es müsste eine kristallisierende, ziemlich hoch schmelzende Substanz sein, in Wasser leicht, in organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Das Pentazol müsste auch eine mässig starke Säure sein, chemisch resistent, und weder von Alkalien noch Säuren, noch von Oxydationsmitteln leicht angegriffen werden.

Anderseits ist zu erwarten, dass das Pentazol explosible Eigenschaften besitzt, wie die Stickstoffwasserstoffsäure und deren Salze, und wie die Salze, besonders das Silbersalz des Tetrazols.

Betrachten wir noch die am Stickstoff phenylierten Derivate der zitierten heterocyclischen Ringe, da die später zu beschreibenden synthetischen Versuche zunächst auf die Gewinnung eines Phenylpentazols gerichtet waren.

N-Phenylpyrrol schmilzt bei 62°.

N-Phenylpyrazol schmilzt bei 11,5°, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und besitzt keine basischen Eigenschaften.

N-Phenylglyoxalin schmilzt bei 13°.

1. Phenyl 1. 2. 3. Triazol schmilzt bei 55—56° und ist mässig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol. Es ist eine schwache Base, beim Verdampfen ihrer salzsauren Lösung bleibt das Triazol unverändert zurück.

2. Phenyl 1. 2. 3. Triazol ist ein Oel, das bei 223—224° siedet und schwer löslich in Wasser, sowie in verdünnten Säuren oder Alkalien ist; es ist löslich in konzentrierter Salzsäure, durch Wasser wird es unverändert wieder ausgeschieden.

1. Phenyl 1. 2. 4. Triazol schmilzt bei 47° und siedet bei 266°. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether.

4. Phenyl 1. 2. 4. Triazol schmilzt bei 121° und ist nicht unzersetzt destillierbar.

Das 1. 5. Phenyltetrazol schmilzt bei 66° und ist nicht unzersetzt destillierbar. Es ist sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, schwer in Gasolin.

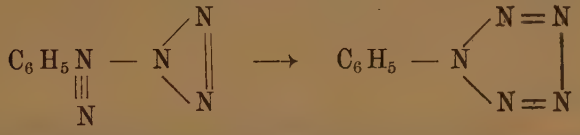
Das 1. 3. Phenyltetrazol ist ölig, erstarrt nicht in der Kältemischung und ist auch nicht unzersetzt destillierbar.

Bei den phenylierten Abkömmlingen der heterocyclischen Fünfringe sind also Regelmässigkeiten des

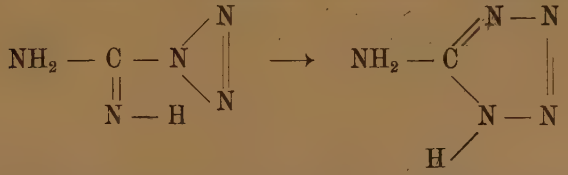
physikalischen Verhaltens wenig ausgeprägt, und eine Uebertragung auf das Phenylpentazol ist unsicher.

Man wird zusammenfassend sagen können, dass voraussichtlich das Pentazol und seine Derivate existenzfähig und nicht zu zersetzliche Verbindungen sein werden. Die Frage ist nur die, ob es gelingt, die fünf Stickstoffatome so zu gruppieren, dass sich der Pentazolring überhaupt zu bilden vermag. Ist er einmal zu Stande gekommen, so wird er in aller Wahrscheinlichkeit noch genügend beständig sein.

Vor mehreren Jahren hat schon Hantzsch[1]) versucht, zu Pentazolderivaten zu kommen, indem er Diazoniumazide darstellte, in der Hoffnung, dass diese unter Umlagerung den Pentazolring geben würden,



in derselben Weise wie das Thiele'sche Diazoguanidinnitrat unter Umlagerung das Amidotetrazol liefert:



Die Darstellung der äusserst explosiven Diazoniumazide gelang ihm wohl aus Antidiazotaten und Stickstoffkohlensäurerester N_3COOCH_3, doch liessen sich diese neuen Verbindungen nicht zu Pentazolderivaten umlagern.

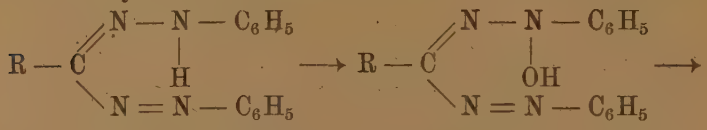
Diese schwierige Aufgabe, die Synthese des Pentazols, wurde nun zunächst in der Weise zu lösen gesucht, dass man einige der zahlreichen, schon bekann-

[1]) B. 36. 2. 2056.

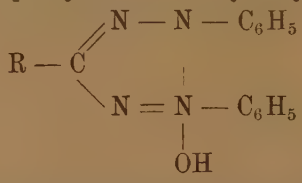
ten Triazol- und Tetrazolsynthesen zum Muster nahm und sich bemühte, sie in zweckentsprechender Weise zu modifizieren.

So versuchten Dimroth und Merzbacher [2]) eine Abänderung der Tetrazoliumsynthese von v. Pechmann und Runge,[3]) die durch Oxydation von Formazylwasserstoff zu Diphenyltetrazoliumhydroxyd gelangt waren,

Formazylwasserstoff

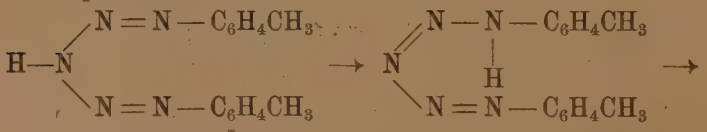


Diphenyltetrazoliumhydroxyd

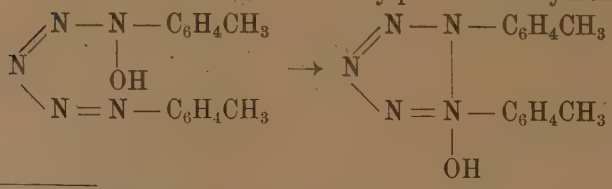


indem sie das dem Formazylwasserstoff analoge konstituierte Bis. p. diazotoluolimid [4]) oxydierten.

Bis. p. diazotoluolimid



Ditolylpentazoliumhydroxyd

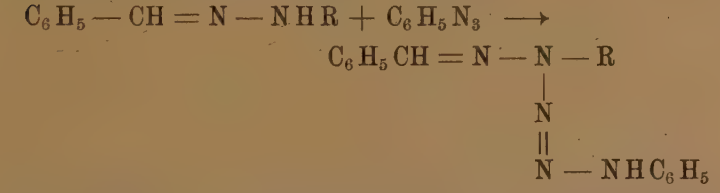


[2]) Dissertation, München 1908.
[3]) B. 27. 2920.
[4]) v. Pechmann und Frobenius. B. 27. 898.

Allein die Kette der fünf Stickstoffatome zersprang und sie bekamen Diazotoluolimid $CH_3C_6H_9N_3$.

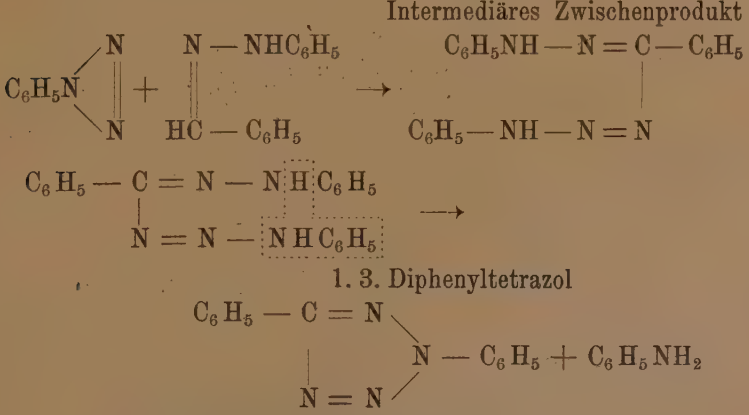
Dimroth und Merzbacher versuchten dann zu Pentazolderivaten zu gelangen, indem sie Diazobenzolimid mit Aldehydphenylhydrazonen kondensierten.

Dabei konnte sich das Diazobenzolimid an die NH-Gruppe der Hydrazongruppe anlagern:



und aus der so entstandenen Kette von fünf N-Atomen hätte dann unter Abspaltung des Aldehydrestes sich der Ring schliessen können.

Es addierte sich jedoch das Phenylazid an die CH-Gruppe des Aldehydes, und sekundär entstand durch Abspaltung von Anilin das Gebilde des Tetrazols:



1. 3. Diphenyltetrazol

Diese Tetrazolsynthese ist nun vollständig analog der Pechmann'schen Osotriazolsynthese aus Osazonen[5])

[5]) B. 21. 2751. A. 262. 320.

$$\begin{array}{l} R - C = N - NH C_6 H_5 \\ | \\ R - C = N - NH C_6 H_5 \end{array}$$

die durch Kochen mit verdünnten Säuren Anilin abspalten und in sogenannte Osotriazole übergehen:

$$\begin{array}{l} R - C = N - NH C_6 H_5 \\ | \\ R - C = N - NH C_6 H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} R - C = N \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad N - C_6 H_5 + NH_2 C_6 H_5 \\ R - C = N \end{array}$$

Dimroth und Merzbacher konnten die Analogie der beiden Synthesen noch besser hervorheben, indem sie bei der Kondensation zwischen Diazobenzolimid und Glyoxylsäurephenylhydrazon das Benzol-N.azo-oxalsäuremonophenylhydrazidin als Zwischenprodukt isolieren konnten

$$\begin{array}{l} COONa - C = N - NH C_6 H_5 \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad N = N - NH C_6 H_5 \end{array}$$

und dieses durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Phenyltetrazolkarbonsäure und Anilin spalteten:

$$\begin{array}{l} COONa - C = N - NH C_6 H_5 \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad N = N - NH C_6 H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} COOH - C = N \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad N - C_6 H_5 + C_6 H_5 NH_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad N = N \end{array}$$

Auf diesen Tatsachen fussend, hoffte ich zu einer Pentazolsynthese zu gelangen durch Darstellung einer Substanz, die der obengenannten analog, und nur dadurch verschieden sei, dass das Aldehydkohlenstoffatom

durch ein Stickstoffatom ersetzt worden wäre. Eine solche Verbindung mit einer Kette von sechs Stickstoffatomen schien mir nicht unmöglich zu sein, da Wohl[6]) unter dem Namen Octazone Körper beschreibt, die acht Stickstoffatome in einer Kette haben.

Ich hoffte, nun die sechs Stickstoffatome in die gewünschte Lage zu bringen, indem ich von den symmetrischen Di-, bzw. von den Monoacylhydrazinen ausging und diese mit 2 Molekülen einer Diazoverbindung zu einem Bisdiazohydrazid kuppelte. Aus diesem erwartete ich dann, dass durch Abspaltung der Säurereste und eines Moleküls Anilin das Phenylpentazol entstehen würde :

$$2\,C_6H_5N_2OH + RCONHNHCOR \longrightarrow \begin{matrix} RCO-N-N=N-C_6H_5 \\ | \\ RCO-N-N=N-C_6H_5 \end{matrix} + H_2O$$

$$\begin{matrix} RCON-N=N-C_6H_5 \\ | \\ RCON-N=N-C_6H_5 \end{matrix} + 2\,H_2O \longrightarrow \begin{matrix} H-N-N=N-C_6H_5 \\ | \\ H-N-N=N-C_6H_5 \end{matrix} + 2\,RCOOH$$

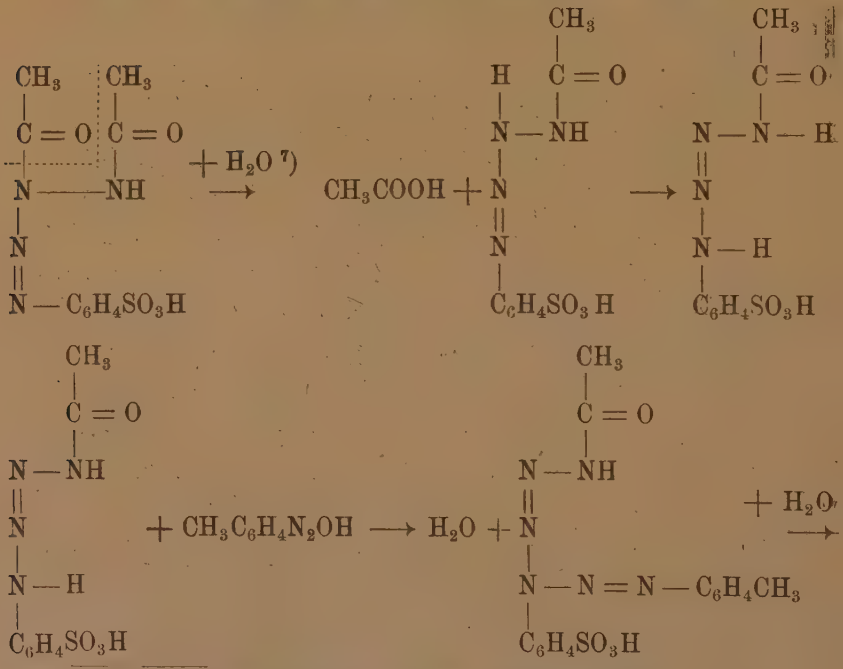
$$\begin{matrix} H-N-N=N-C_6H_5 \\ | \\ H-N-N=N-C_6H_5 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} N=N-NH-C_6H_5 \\ | \\ N=N-NH-C_6H_5 \end{matrix} \rightarrow$$

$$\begin{matrix} N=N \\ | \quad\quad \diagdown \\ \quad\quad N-C_6H_5 \\ | \quad\quad \diagup \\ N=N \end{matrix} + C_6H_5NH_2$$

[6]) B. 33. 2748.

Allein ich konnte nur Monodiazohydrazide darstellen. Die Diazohydrazide wurden, da sie interessante Reaktionen zeigten, eingehend untersucht und sollen im folgenden Abschnitte besprochen werden.

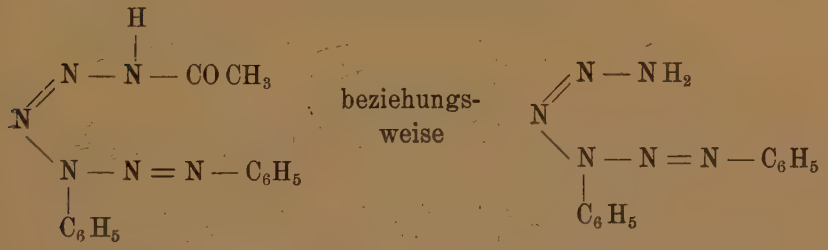
Sucht man die Diazohydrazide mit einem zweiten Molekül Diazoverbindung zu kombinieren, so erhält man eine einfache aromatische Diazoamidoverbindung und daneben N_3H. Eine Reaktion, die nur so zu verstehen ist, dass die Azogruppe an das dem aromatischen Rest benachbarte N-Atom herangetreten ist, worauf dann weiter die Spaltung der Stickstoffkette erfolgt:



[7]) Die Diazohydrazide der Diacylhydrazine reagieren weiter mit Diazoverbindungen nur in ätzalkalischer Lösung. Dabei wird sofort eine Acylgruppe abgespalten. Diese Reaktion wird in Abschnitte II und III besprochen.

$$CH_3\,COOH + N_3H + \begin{matrix} HN-N=N-C_6H_4CH_3 \\ | \\ C_6H_4SO_3H \end{matrix}$$

Die Bildung von Pentazol erfolgt also nicht, weil die Kuppelung nicht an der gewünschten Stelle stattgefunden hat. Denn eine Stickstoffkette:



wird weniger zur Anilinabspaltung geeignet sein; das Zwischenprodukt ist auch nicht mehr das vollständige Analogon eines Osazons oder einer Verbindung wie die, welche Dimroth und Merzbacher bei ihrer Tetrazolsynthese als Zwischenprodukt aufgefunden haben.

Es wurde alsdann weiter versucht, die Diazohydrazide zuerst zu nitrosieren, und dann unter Abspaltung der Acylgruppe zum Pentazol zu gelangen.

Analoge Triazol- und Tetrazolsynthesen sind bekannt.

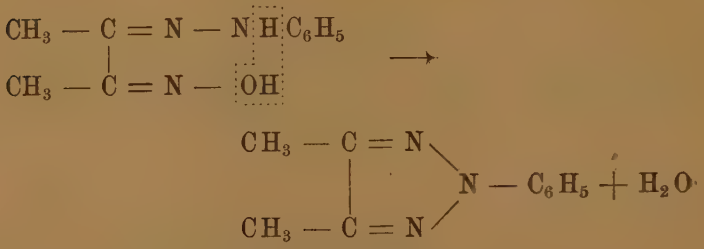
So geben die von v. Pechmann beschriebenen Hydrazoxime[8]) aus 1. 2. Diketonen

$$\begin{matrix} R-C=N-NHC_6H_5 \\ | \\ R-C=NOH \end{matrix}$$

durch Kochen in Chloroformlösung mit Phosphorpentachlorid, oder durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, oder auch durch Kochen mit Wasser, sehr verdünnten

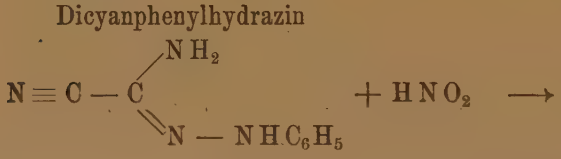
[8]) B. 21. 2751. 2994. A. 262. 320.

Alkalien oder Karbonaten unter Abspaltung eines Moleküls Wasser, Triazole:

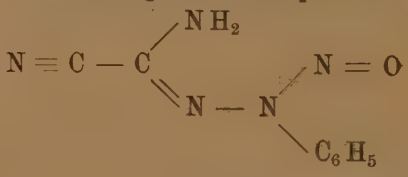


Bladin fand, dass das Dicyanphenylhydrazin bei der Einwirkung von salpetriger Säure zunächst ein unbeständiges Zwischenprodukt[9]) gibt, welches beim Erwärmen mit Wasser in 1. Phenyl-3-Cyantetrazol übergeht:

Dicyanphenylhydrazin



Unbeständiges Zwischenprodukt



1. Phenyl-3-cyantetrazol

[9]) B. 18. 1544.

Ein Phenylpentazol sollte also folgenderweise zu erhalten sein:

Diazohydrazid

$$RCONH-NH-N=N-C_6H_5$$

beziehungsweise

$$RCONHN=N-NHC_6H_5 + NO_2H \longrightarrow$$

Nitrosodiazohydrazid

$$R-C(=O)-NH-N=N-N(-NO)-C_6H_5 + H_2O$$

$$R-C(=O)-HN-N=N-N(=O)-C_6H_5 + H_2O \longrightarrow$$

$$H_2N-N=N-N(=O)-C_6H_5 + CH_3COOH$$

$$C_6H_5-N(-N=N-NH_2)-N=O \longrightarrow C_6H_5-N<\begin{matrix}N=N\\ \\ N=N\end{matrix}> + H_2O$$

Allein die salpetrige Säure spaltet die Diazohydrazide in Säureazid und Diazoverbindung, so dass dieser Weg uns auch geschlossen blieb.

Schliesslich stellten wir noch eine Reihe anderer Versuche an, um das Pentazol zu bekommen.

So erhitzten wir Stickstoffnatrium, NaN_3 im Stickstoffstrom auf höhere Temperatur, in der Hoffnung, dass sich vielleicht Stickstoff direkt unter Ringerweiterung anlagern werde.

Es war dies immerhin nicht ganz ausgeschlossen, da nach noch nicht publizierten Versuchen von Dim-

roth und Fester sich beispielsweise Acetylen an Stickstoffwasserstoffsäure addiert unter Bildung von Triazol:

Wir hätten $N_3Na + N_2 \longrightarrow N_5Na$.

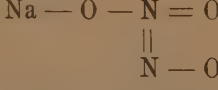
Allerdings besitzt das Acetylen eine weit grössere Additionsfähigkeit als das ungemein träge Stickstoffmolekül; immerhin sei daran erinnert, dass das Stickstoffmolekül unter gewissen Umständen auch additionsfähig ist, zum Beispiel bei der Darstellung von Calciumcyanamid aus Calciumcarbid und Stickstoff, wobei der Kohlenstoff teilweise durch Stickstoff verdrängt wird:

$$C_2Ca + N_2 \longrightarrow CCaN_2 + C$$

Allein der Stickstoff wird nicht unterhalb des Zersetzungspunktes des Azides absorbiert.

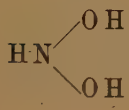
Wir wandten dann unsere Aufmerksamkeit auf andere möglichen Synthesen, zu denen Analoga in der Tetrazol- und Triazolreihe nicht bekannt sind.

Angeli[10]) hat aus Hydroxylamin und Aethylnitrat in Gegenwart von Natriumäthylat das Natriumsalz des Nitrohydroxylamin bekommen. Diese Verbindung besitzt folgende Formel:



und zerfällt in Natriumnitrit $NaNO_2$ und den Rest $\geq NOH$, den er als Anhydrid des Dioxyammoniaks

[10]) Rendiconti 5, 1896, 1, S. 120. Kp. XXVI, II, 1896, S. 17, XXVII, II, 1897, S. 357, XXXIV, I, 1904, S. 50.



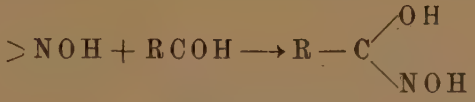
auffasst.

Dieser Rest $\geq NOH$ tritt mit allen möglichen anwesenden Verbindungen in Reaktion ein.

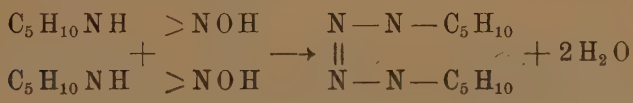
Beim Erhitzen des Natriumsalzes treten zwei Reste zusammen und geben Natriumhyponitrit[11])

$$\geq N - O\,Na + \geq N\,O\,Na \longrightarrow Na\,O\,N = N\,O\,Na$$

Mit Aldehyden findet in einfacher Weise Addition des NOH-Restes zu der entsprechenden Hydroxamsäure[12]) statt:



Mit gewissen sekundären Aminen, wie Piperidin, reagieren zwei NOH-Reste mit zwei Molekülen Piperidin und unter Austritt von zwei Molekülen Wasser entsteht ein Tetrazen.[13])



In Analogie mit dieser letzten Reaktion könnte man nun erwarten, dass das von Dimroth entdeckte Phenyltriazen:

$$C_6H_5N = N - NH_2 \text{ bezw. } C_6H_5NHN = NH$$

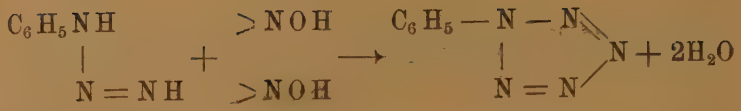
auch mit zwei Molekülen Dioxyammoniakanhydrid unter Austritt von zwei Molekülen Wasser reagieren werde

---

[11]) Rend. Linc. Vol. X, 1901, I, S. 249.

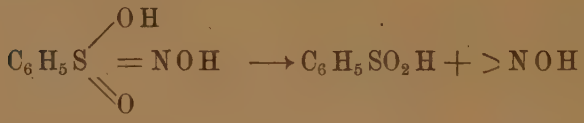
[12]) Gaz. XXX, I, 1900, S. 593, XXXI, II, 1901, S. 15.

[13]) Rend. Linc., Vol. IX, 1900, II, S. 181, Vol. X, 1901, S. 355, Vol. XIV, 1905, S. 272.



Doch fand in alkalischer Lösung (Zersetzung von zwei NONa in N_2O und zwei NaOH) keine andere Reaktion statt, als der langsame Zerfall des Triazens in Stickstoff und Anilin; will man aber mit schwachen Säuren vorsichtig abstumpfen, so bildet sich leicht salpetrige Säure, die weiter mit dem Anilin reagiert.

Dieselbe Reaktion wurde noch mit Benzsulfhydroxamsäure ausgeführt. Benzsulfhydroxamsäure ist von Piloty [14]) aus Benzolsulfochlorid und Hydroxylamin erhalten worden. Sie ist analog dem Nitrohydroxylamin konstituiert und spaltet sich mit Alkalien in Dioxyammoniak und Benzolsulfinsäure [15])



Auch hier wurde keine andere Reaktion beobachtet, als der Zerfall des Triazens in Stickstoff und Anilin.

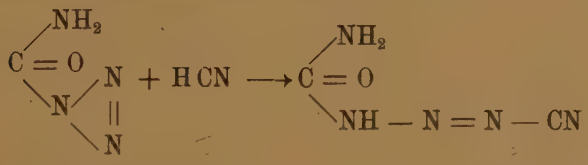
Schliesslich versuchten wir, Bisdiazoamidoverbindungen aus Azoharnstoff und Azoguanidinderivate darzustellen in der Hoffnung, dass die Fünfstickstoffkette der Bisdiazoamidoverbindungen sich zu einem Pentazolring schliessen würde.

---

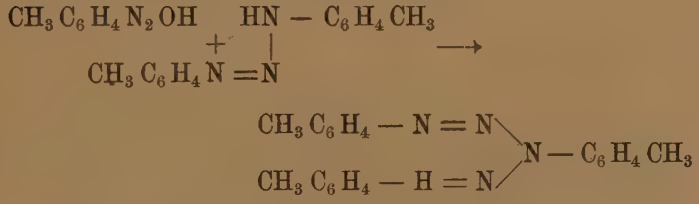
[14]) B. 29, II, 1559, vergl. Rend. Linc., Vol. XI, 1902, I, S. 555, 557.

[15]) B. 29, II, 1559, Rend. Linc., Vol. X, 1901, I, S. 355.

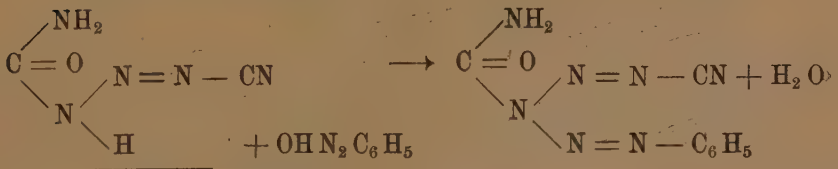
Hantzsch[16]) hat aus Carbaminsäureazid und Cyankalium in geringer Menge eine Verbindung erhalten, die er als Azoharnstoffcyanid auffasst.



Da Harnstoff an und für sich mit Diazoverbindungen nicht reagiert, wäre wohl anzunehmen, dass dieses Harnstoffazocyanid vermöge seines Triazenwasserstoffatoms mit Diazobenzol zu einem Bisdiazoamidokörper weiter reagieren werde. Bekanntlich kuppeln Diazoamidoverbindungen, wie v. Pechmann[17]) gezeigt hat, in ätzalkalischer alkoholischer Lösung mit Diazoverbindungen zu Bisdiazoverbindungen:



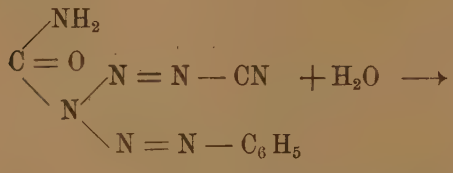
Harnstoffazocyanid sollte dementsprechend folgenderweise reagieren:

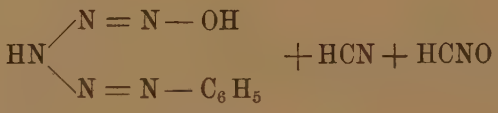


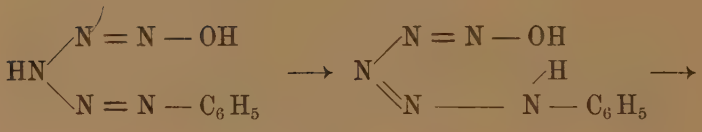
---

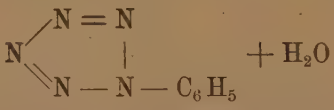
[16]) A. 314. 355.
[17]) B. 27. 703.
[18]) A. 314. 355.
[19]) A. 314. 355.

Die so erhaltene Bisdiazoamidoverbindung könnte Cyansäure [20]) und Blausäure abspalten und dann sich zum Phenylpentazol unter Wasserabspaltung kondensieren:

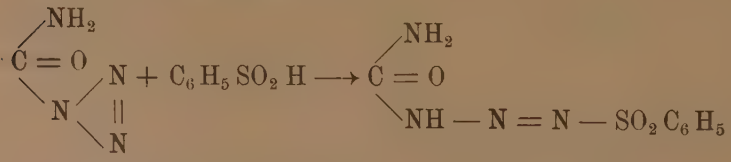






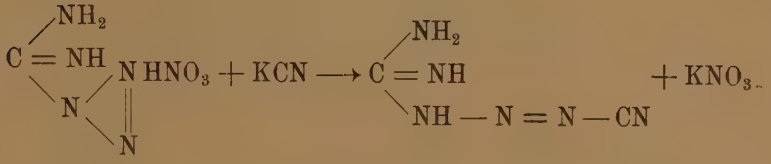


Allein es ist so schwierig, Harnstoffazocyanid in grösserer Menge darzustellen, dass wir wegen Materialmangel diese Versuche nicht auf befriedigende Weise ausführen könnten. Anderseits ist uns die Darstellung eines analog konstituierten Sulfons aus Carbaminsäureazid und Benzolsulfinsäure nicht gelungen (siehe experimenteller Teil).



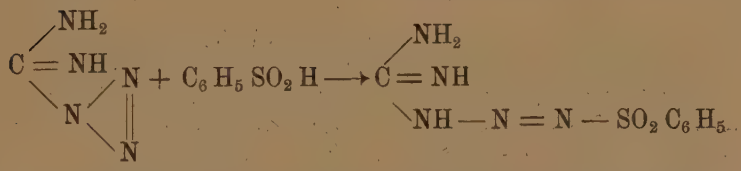
[20]) Hantzsch hat nachgewiesen, dass das Carbamisäureazid in Cyansäure und Stickstoffwasserstoffsäure zerfällt.

Thiele[21]) hat aus Amidoguanidinnitrat und Cyankalium das Guanidinazocyanid dargestellt:



Ich kondensierte nun diese Verbindung mit Diazoverbindungen, bekam aber als Reaktionsprodukt keinen gut definierten Körper. Immerhin konnte ich aus der Beständigkeit der erhaltenen Verbindungen schliessen, dass die Diazogruppe das Guanidinazocyanid nicht an dem Triazenwasserstoffatom, sondern an der Amido- bezw. Imidogruppe angegriffen hatte.

Als ich auch aus Diazoguanidinnitrat und benzolsulfinsaurem Natrium ein Guanidinazosulfon darstellte

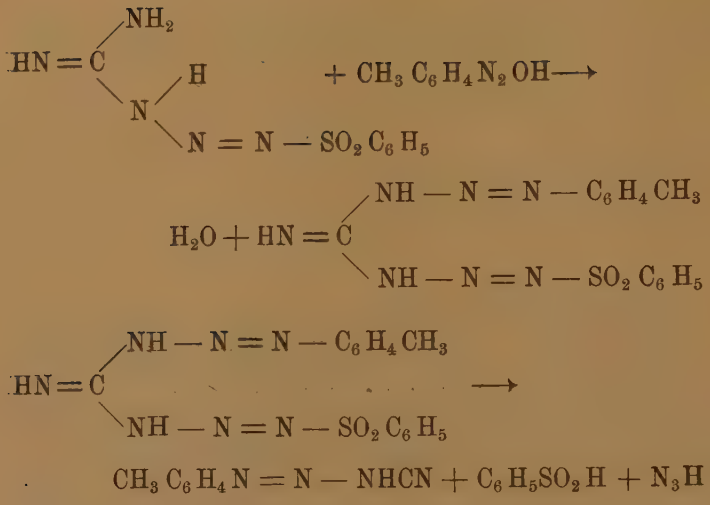


und diese neue Verbindung mit p. Toluoldiazoniumchlorid kuppelte, zeigten die Reaktionsprodukte, dass hier auch, und zwar mit Sicherheit, die Kuppelung nicht am Triazenwasserstoffatom stattgefunden hatte.

Ich erhielt nämlich Toluolazocyanamid, Benzolsulfinsäure und Stickstoffwasserstoffsäure. Die Reaktion ist also folgenderweise verlaufen:

---

[21]) A. 305. 69.



Obschon die Benzolsulfinsäure sich in der gewünschten Weise abgespalten hatte, war doch von vornherein keine Pentazolbildung möglich.

Diese Versuche haben nun zwar nicht zum Pentazol geführt, sie sagen aber nichts gegen die Existenzfähigkeit desselben. Denn bei keinem derselben ist anzunehmen, dass zunächst Pentazol entstanden und dann sofort wieder zerfallen sei. Wird es gelingen, die geeignete Kombination zu finden, aus welcher der Stickstoffünfring sich bilden kann, so ist jetzt noch die Wahrscheinlichkeit vorhanden, dass die Pentazolgruppierung auch beständig bleibt.

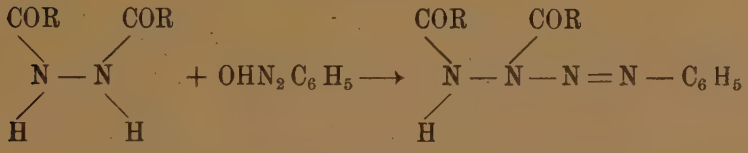
Das Interesse, dieses Ringsystem kennen zu lernen, ist so gross, dass es sich wohl lohnt, weitere Arbeit und Mühe an dieses Ziel zu wenden.

II. Abschnitt.

Ueber Diazohydrazide aus Acylhydrazinen.

A. Diazohydrazide aus Diacylhydrazinen.

Diacylhydrazine reagieren mit Diazoverbindungen in karbonatalkalischer Lösung unter Bildung von Diazohydraziden nach folgender Gleichung:

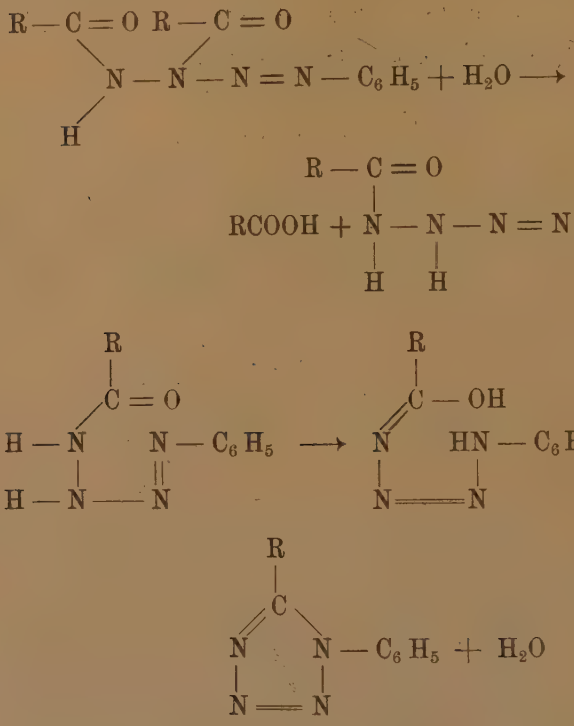


Wenn der Benzolkern des Diazoniumsalzes, wie beim Tribrombenzoldiazoniumsulfat, durch starke negative Reste substituiert ist, so findet die Bildung des Diazohydrazides schon in essigsaurer Lösung statt.

Die Diazohydrazide fallen als weisse oder hell gefärbte flockige Niederschläge aus, die gewöhnlich sehr leicht zersetzlich sind. Die meisten lassen sich nicht umkristallisieren, da sie dabei wieder Diacylhydrazin abspalten. Deswegen lassen sich diese Diazohydrazide meistens nicht in analysenreinem Zustande darstellen. Doch sind sie durch ihre Reaktionen so gut charakterisiert, dass an ihrer Existenz und Konstitution kein Zweifel sein kann. Einige konnten auch analysiert werden und lieferten brauchbare Resultate.

Ihre interessanteste Eigenschaft ist, dass sie in Gegenwart von Aetzalkalien unter Abspaltung eines Säurerestes und eines Wassermoleküls in Tetrazole

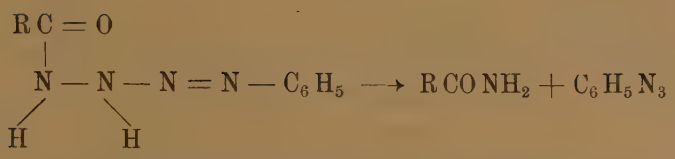
übergehen; eine Reaktion, die wohl in folgenden Phasen verläuft:



Diese Reaktion ist, wie später gezeigt wird, in bestimmten Fällen sehr geeignet, den Ort des Eintritts der Azogruppe zu bestimmen.

Daneben findet stets eine Spaltung des als Zwischenprodukt entstandenen Monoacyldiazohydrazides in einer Weise statt, die von Curtius[22]) für die Diazohydrazide aus monosubstituierten Hydrazinen schon beobachtet worden ist, nämlich in Säureamid und phenyliertes Azid:

[22]) B. 26. 1268.

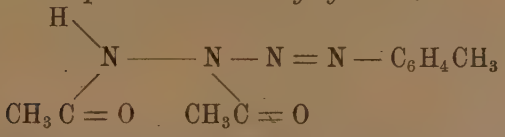


Das Azid lässt sich gewöhnlich an seinem penetranten Geruch erkennen.

Wie schon erwähnt, sind die Diazohydrazide sehr unbeständige Verbindungen. Ihre Stabilität kann durch die Wahl der Diazokomponente vergrössert werden. Ich habe beobachtet, dass im allgemeinen die Diazohydrazide aus p. Toluoldiazoniumchlorid beständiger sind als die aus Benzoldiazoniumchlorid, und dass die aus p. Nitrobenzoldiazoniumchlorid, und noch mehr die aus Tribombenzoldiazoniumsulfat wiederum beständiger sind als diejenigen aus p. Toluoldiazoniumchlorid. Dagegen sind diese Diazohydrazide aus Tribrombenzoldiazoniumsulfat nicht befähigt, mit Aetzalkalien Tetrazole zu liefern; unter dem Einfluss dieses Reagenses gehen sie unter Zersetzung zu Grunde.

Wir untersuchten näher die Diazohydrazide aus Diacetylhydrazin und p. Toluoldiazoniumchlorid und p. Nitrobenzoldiazoniumchlorid.

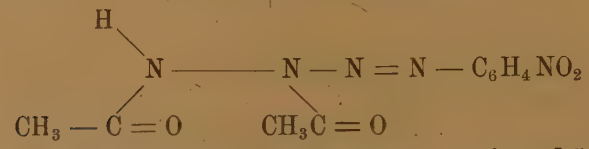
p. Toluolazodiacetylhydrazin.



spaltet schon beim Umkristallisieren oder beim Stehenlassen seiner ätherischen Lösung Diacetylhydrazin ab. Mit β-Naphtol in ätherischer oder alkoholischer Lösung reagiert es langsam unter Abscheidung von p. Toluolazo-β-Naphtol: wird nach ein paar Tagen vom ausgeschiedenen Farbstoff filtriert, so lässt sich im Filtrat Diacetylhydrazin nachweisen. Dieselbe Spaltung

in den Komponenten findet auch mit verdünnten Säuren statt.

p. Nitrobenzolazodiacetylhydrazin.

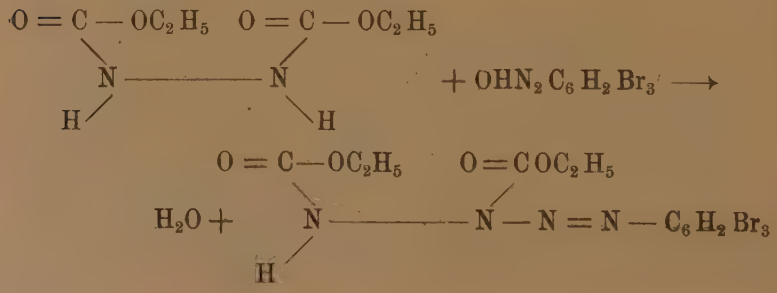


ist viel beständiger, die Zersetzung seiner Lösungen (in der Kälte) unter Rückbildung von Diacetylhydrazin haben wir nicht beobachtet. Ich konnte es aus Aether oder aus Essigester und Gasolin umkristallisieren, die Analyse lieferte aber nur annähernde Werte.

Wegen ihrer Unbeständigkeit isolierten wir die Diazohydrazide des Diformylhydrazins nicht, mittelst Alkalien gelang ich daraus direkt zu Tetrazolen.

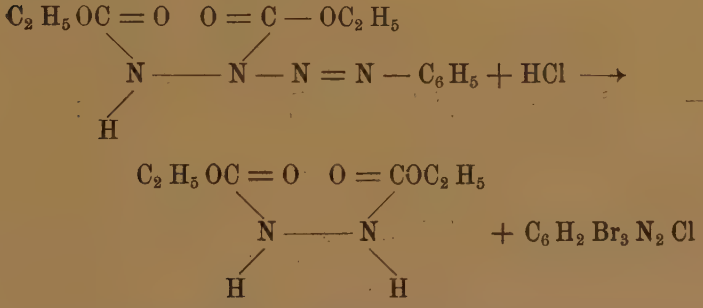
Die Diazohydrazide des Dibenzoylhydrazins sind unbeständige Verbindungen, die beim Umlösen Dibenzoylhydrazin sehr bald in solcher Menge abscheiden, dass die Flüssigkeit erstarrt; sie lassen sich auch nicht mehr als einige Tage (auch im Exsiccator) aufbewahren und sind unbefähigt, mit Alkalien Tetrazole zu liefern.

Hydrazindicarbonsäurediäthylester liefert in essigsaurer Lösung mit Tribrombenzoldiazoniumsulfat ein beständiges Diazohydrazid, das ich umkristallisieren und analysieren konnte.



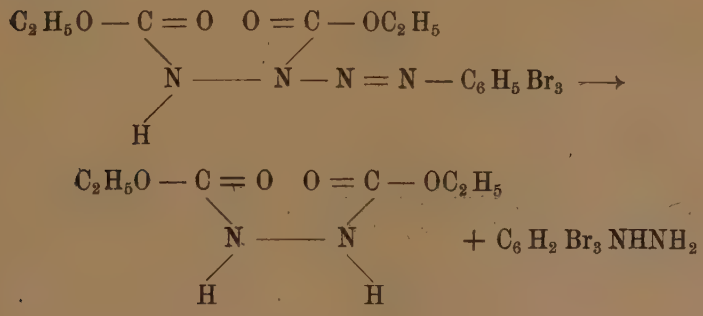
und das ist das von mir am eingehendsten untersuchte Diazohydrazid aus diacylierten Hydrazinen.

Es wird durch Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung vollständig in Hydrazindicarbonester und Diazoniumchlorid gespalten:

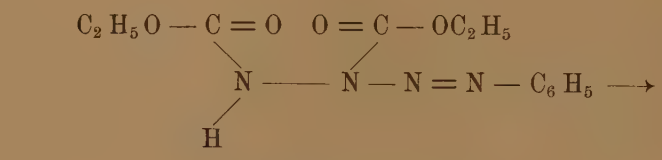


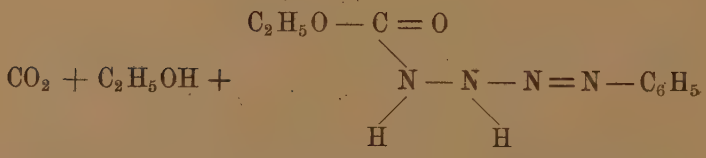
Mit wässrigen Aetzalkalien oder mit alkoholischer Natriumäthylatlösung wird der Tribrombenzolazohydrazindicarbonsäurediäthylester zerstört, ohne Bildung von Tetrazol. Es ist bekannt, dass auch das Tribrombenzoldiazoniumsulfat die Einwirkung von Alkalien, sogar die von Alkaliacetaten, nicht verträgt.

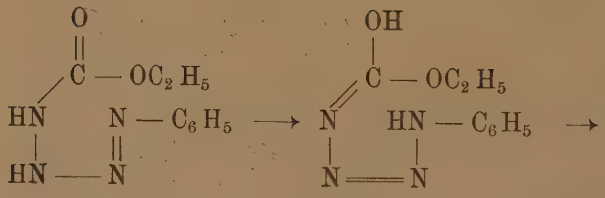
Mit sauren Reduktionsmitteln, wie Zink und Essigsäure, wird das Diazohydrazid in Hydrazindicarbonsäurediäthylester und bromiertes Phenylhydrazin gespalten:

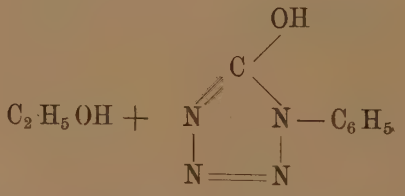


Die Diazohydrazide aus Benzol-, p. Toluol- und p. Nitrobenzoldiazoniumchlorid sind sehr unbeständig und wurden als solche nicht isoliert, aus Benzolazohydrazindicarbonester gelangte ich mittelst Natronlauge zum Freund'schen Phenyloxytetrazol [23])









Die Diazohydrazide der Diacylhydrazine reagieren weiter mit Diazoverbindungen. Im vorigen Abschnitt, Seite 20, habe ich diese Reaktion schon besprochen.

---

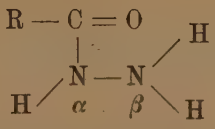
[23]) B. 28. 74.

B. Diazohydrazide aus Monoacylhydrazinen.

1. Constitution der Diazohydrazide aus Monoacylhydrazinen.

Kondensationsprodukte der Monoacylhydrazine mit primären Hydrazinen und Diazoverbindungen sind bereits mehrmals beschrieben worden. Die Verhältnisse sind insofern interessanter, als bei den Kondensationsprodukten der symmetrischen Diacylhydrazine, da hier zwei Möglichkeiten bei dem Angriff der Diazogruppe vorhanden sind.

Bei der Betrachtung der Formel eines Monoacylhydrazins:

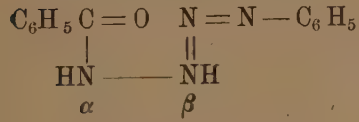


ist leicht zu ersehen, dass es mit dem α- oder einem der β-Wasserstoffatome reagieren kann.

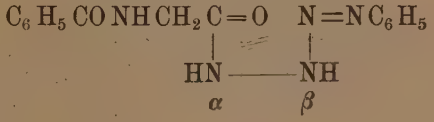
Emil Fischer,[24]) der das Benzolazoaethylhydrazin darstellte, gibt keine Konstitutionsformel an.

Curtius,[25]) der das Benzolazobenzoylhydrazin und das Benzolazohippurylhydrazin aus Benzoyl-, bezw. Hippurylhydrazin und Benzoldiazoniumsulfat darstellte, schreibt ihnen die Konstitution von β-Derivaten zu.

Benzolazobenzoylhydrazin



Benzolazohippurylhydrazid



[24]) A. 199. 306.
[25]) B. 26. 1268.

Analysieren konnte er nur das Benzolazohippurylhydrazin, das Benzolazobenzoylhydrazin zersetzte sich teilweise schon beim Filtrieren. Er zeigte, dass diese Verbindungen in wässriger Suspension sich in folgender Weise zersetzen:

1.) $C_6H_5CONH\overset{\uparrow}{\underset{\downarrow}{}}NHN=N-C_6H_5 \rightarrow C_6H_5CONH_2 + C_6H_5N_3$

2.) $C_6H_5CONH-NHN\overset{\uparrow}{\underset{\downarrow}{}}N-C_6H_5 \rightarrow C_6H_5CON_3 + C_6H_5NH_2$

und zwar vorwiegend nach 1.

Er erwähnt auch, dass die Spaltung 2. nach der tautomeren Formel vor sich gehen kann:

$$C_6H_5CONHN=N\overset{\uparrow}{\underset{\downarrow}{}}NHC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5CON_3 + C_6H_5NH_2$$

v. Pechmann[26]) beschreibt später das p. Nitrobenzolazobenzoylhydrazin, das er aus Benzoylhydrazin und p. Nitrobenzoldiazoniumchlorid in essigsaurer Lösung als hellen zitronengelben Niederschlag bekommt.

$$C_6H_5CONHNH_2 + NO_2C_6H_4N_2Cl \longrightarrow$$
$$H_2O + C_6H_5CON_2H_2N=N-C_6H_4NO_2$$

v. Pechmann gibt keine Konstitutionsformel an, er erwähnt, dass diese Verbindung sich nicht umkristallisieren lässt, aber beim Erwärmen mit Lösungsmitteln in Benzamid und p. Nitrophenylazid zerfällt:

$$C_6H_5CON_2H_2N=NC_6H_4NO_2 \longrightarrow C_6H_5CONH_2 + NO_2C_6H_4N_3$$

Wohl[27]) hat aus primären Hydrazinen und Diazoverbindungen Diazohydrazide dargestellt und auf Grund sehr schöner Untersuchungen[28]) stellte er fest, dass die primären Hydrazine mit ihrem α-Wasserstoffatom mit Diazoniumverbindungen reagieren.

---

[26]) B. 29. 2168.
[27]) B. 26. 1587.
[28]) B. 33. 2741.

Er fand nämlich, dass Benzalbenzylhydrazon,

$$C_6H_5CH_2NHN=CHC_6H_5$$

das er durch partielle Reduktion von Benzalazin[29]) $C_6H_5CH=N-N=CHC_6H_5$ bekommt, sich mit p. Nitrobenzoldiazoniumchlorid zu einem Diazohydrazid kondensiert, das nur die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH_2N-N=CHC_6H_5 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad N=N-C_6H_4NO_2 \end{array}$$

besitzen kann. Dasselbe Kondensationsprodukt erhielt er aber auch, als er Benzylhydrazin $C_6H_5CH_2NHNH_2$ mit p. Nitrobenzoldiazoniumchlorid kuppelte, und das entstandene Diazohydrazid mit Benzaldehyd reagieren liess.

Demnach kommt dem Diazohydrazid aus Benzylhydrazin die Formel zu:

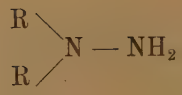
$$\begin{array}{l} \qquad\quad \alpha \quad \beta \\ C_6H_5CH_2N-NH_2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad N=N-C_6H_4NO_2 \end{array}$$

Weiter lassen sich diese Diazohydrazide mit Permanganat zu Octazonen oxydieren, die folgende Zusammensetzung haben:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH_2 \qquad\qquad\qquad CH_2C_6H_5 \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad N-N=N-N \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5-N=N \qquad\qquad\qquad N=N-C_6H_5 \end{array}$$

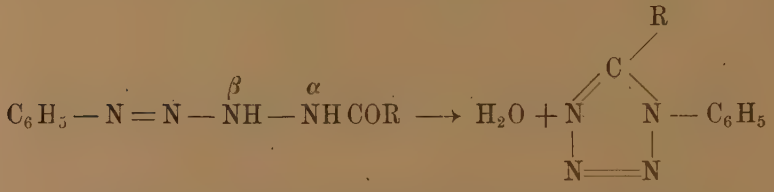
was sich am besten durch die oben erwähnte Diazohydrazidformel erklären lässt. Dazu gibt er noch an, dass sekundäre symmetrische Hydrazine

[29]) B. 33. 2736.

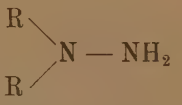


mit Diazoverbindungen nicht reagieren.

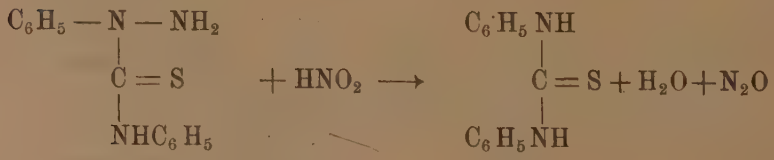
Ich fand nun, dass die Diazohydrazide aus Benzoyl- und Acetylhydrazin unter Einfluss von Aetzalkalien in Tetrazole übergehen. Diese Reaktion ist nur verständlich, wenn die Kondensation zum Diazohydrazid an das β-Stickstoffatom stattgefunden hat:



Ausser der Tetrazolbildung spricht auch die Reaktion mit salpetriger Säure für die Curtius'sche Formel; Verbindungen mit den



Gruppen reagieren mit salpetriger Säure unter Bildung von Stickoxydul und entsprechendem sekundärem Amin. So gibt z. B. α-Diphenylthiosemicarbazid mit salpetriger Säure Thiocarbanilid[30]) nach folgender Gleichung:



[30]) Busch, B. 34, 320 ff.

Die Diazohydrazide aus Acetyl- und Benzoylhydrazin, die mit Alkalien Tetrazole liefern, reagieren mit salpetriger Säure, indem sie sehr rasch in Diazoniumsalze und Säureazide, bezw. in organische Säure und Stickstoffwasserstoffsäure gespalten werden:

$$RCONHNHN=NC_6H_5 + NO_2H \rightarrow C_6H_5N_2OH + RCON_3 + H_2O$$

$$RCON_3 + H_2O \longrightarrow RCOOH + N_3H$$

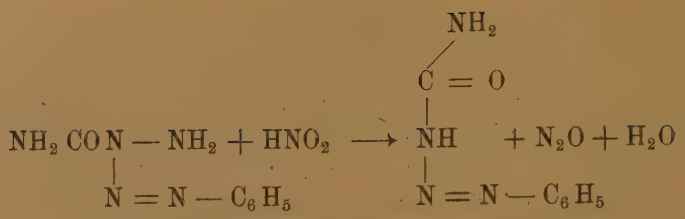
Ganz anders verhalten sich die Diazohydrazide aus Semicarbazid $NH_2CONHNH_2$. Bei diesen tritt zweifellos die Azogruppe an das α-Stickstoffatom,

$$\begin{array}{l} NH_2 - C = O \\ \quad\quad | \\ \quad\quad {}^{\alpha}N - {}^{\beta}NH_2 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad N = N - C_2H_5 \end{array}$$

denn sie geben mit Aetzalkalien keine Tetrazole. Wenn in dem Diazohydrazid aus Semicarbazid die Azogruppe am β-Stickstoffatom sitzen würde, so müsste man erwarten, dass es mit Alkali ein am Kohlenstoffatom amidiertes Phenyltetrazol liefert, sowie Benzolazohydrazindicarbonsäurediäthylester ein am Kohlenstoffatom hydroxyliertes Phenyltetrazol gibt.

$$NH_2CONHNHN=N-C_6H_5 \longrightarrow \begin{array}{l} \quad C - NH_2 \\ \quad // \quad \backslash \\ N \quad\quad N - C_6H_5 \\ | \quad\quad | \\ N = N \end{array} + H_2O$$

Mit salpetriger Säure aber reagieren sie unter Bildung unbeständiger Nitrosoverbindungen, die sich leicht explosionsartig zersetzen, bei der Behandlung mit Alkali aber die Azogruppe als Antidiazotat abspalten. Dies spricht für eine Zersetzung, wie sie sekundäre Hydrazine mit salpetriger Säure erleiden, wie wir schon erwähnt haben. (Seite 40.)



Ein Harnstoffazobenzol, bezw. -toluol würde sich auch unter diesen Umständen spalten und Diazotat geben.

Aromatische und fettaromatische primäre Hydrazine reagieren also mit ihrem α-Wasserstoffatom mit Diazoverbindungen; dasselbe gilt für Semicarbazid; Acetyl- und Benzoylhydrazin dagegen reagieren mit einem ihrer β-Wasserstoffatome.

Diese im ersten Augenblick etwas willkürlich scheinenden Verhältnisse wiederholen sich fast in derselben Weise bei einer anderen Reaktion, bei der Addition von Cyanaten und Senföle an primäre Hydrazine, die zur Bildung von Semicarbaziden und Thiosemicarbaziden führt.

Hier ist ebenfalls die Möglichkeit einer Isomerie vorhanden, je nachdem die Addition am α- oder β-Stickstoffatom des Hydrazins stattfindet. Die entstandenen Isomeren wurden zuerst von Marckwald[31]) als Stereoisomere aufgefasst, später fanden Busch und Holzmann,[32]) dass hier keine Stereoisomerie vorliegt, sondern eine Stellungsisomerie. Auf Grund eines umfangreichen Untersuchungsmaterials fand Busch, dass die Additionsstelle der Senföle oder der Cyanate abhängig von der Basizität des Hydrazins sei, bezw. davon, ob das zweite Stickstoffatom des Hydrazins 3- oder 5 wertig sei.[33])

[31]) B. 25. 3098. 32. 1081.
[32]) B. 34. 320.
[33]) B. 42. 4596.

$$C_6H_5\overset{III}{N}H\overset{V}{N}H_3OH \qquad\qquad C_6H_5\overset{III}{N}H\overset{III}{N}H_2$$

Er fand, dass Phenylhydrazin in saurer Lösung Phenylsenföl vorwiegend am α-Stickstoffatom addiert, zu einem α-Diphenylthiosemicarbazid:

$$C_6H_5-N=C=S + C_6H_5\overset{\alpha}{N}H\overset{\beta}{N}H_2 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5NH \\ | \\ C=S \\ | \\ C_6H_5\underset{\alpha}{N}-\underset{\beta}{N}H_2 \end{matrix}$$

während die freie Base in trockenen Lösungsmitteln hauptsächlich das β-Diphenylthiosemicarbazid liefert:

$$C_6H_5-N=C=S + C_6H_5\overset{\alpha}{N}H\overset{\beta}{N}H_2 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5NH \\ | \\ C=S \\ | \\ \underset{\beta}{N}H\underset{\alpha}{N}HC_6H_5 \end{matrix}$$

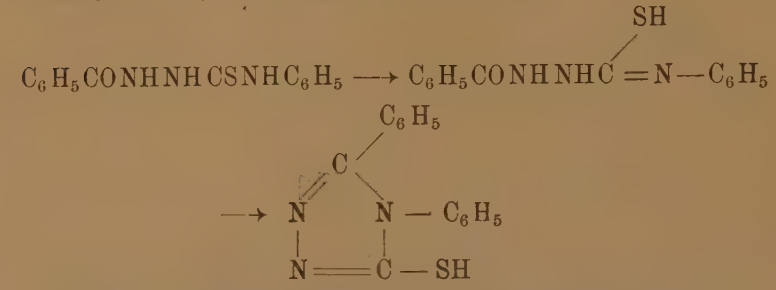
Die Verhältnisse liegen ähnlich beim Phenylisocyanat. Von diesen beiden Derivaten (α- und β) sind die β-Derivate die beständigen. Die α-Verbindungen lassen sich durch blosses Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in β-Verbindungen umlagern:

$$R-\overset{\alpha}{N}-\overset{\beta}{N}H_2 \quad \begin{matrix} | \\ C=S \\ | \\ NRH \end{matrix} \longrightarrow \quad R\diagdown \overset{\alpha}{N}-\overset{\beta}{N}H \quad H\diagup \quad \begin{matrix} | \\ C=S \\ | \\ NHR \end{matrix}$$

Bei Alphylhydrazinen sind jetzt nur α-Derivate bekannt, die sich nicht zu β-Derivaten umlagern lassen.

Benzoylhydrazin liefert mit Phenylsenföl ein β-Derivat, ohne dass man als Zwischenprodukt ein unbeständiges α-Derivat fassen kann. Dieser Körper kondensiert

sich analog unseren Diazohydraziden, allerdings unter energischeren Bedingungen (Wasserabspaltung mit Benzoylchlorid) zu einem Triazolderivat:



Diese Verhältnisse stimmen also recht gut mit den Resultaten, die wir bei den Diazohydraziden fanden, wie folgende Tabelle es zeigt:

	Eingriffstelle des Phenylsenföls und des Phenylisocyanates	Eingriffstelle der Diazoverbindung
Arylhydrazin	α und β. α lässt sich in β umlagern	α
Alphylhydrazin	nur α. Keine Umlagerung	α
Acylhydrazin	nur β	β
Semicarbazid	—	α

Bei den Diazohydraziden, die sich alle beim Schmelzen unter Gasentwicklung zersetzen, ist eine Umlagerung unter diesen Umständen nicht möglich.

Das Auftreten eines labilen Isomeren bei der Darstellung der β-substituierten Diazohydrazide habe ich nie beobachtet.

2. Eigenschaften der Diazohydrazide aus Monoacylhydrazinen.

Wie die Diazohydrazide aus Diacylhydrazinen, haben die Diazohydrazide aus Monoacylhydrazinen sehr verschiedene Eigenschaften, je nach der Wahl des diazotierten Amins.

Monobenzoylhydrazin und Monoacetylhydrazin liefern mit Benzol, bezw. Toluoldiazoniumchlorid, wie Curtius[34]) schon für das erste erwähnt hat, sehr unbeständige Verbindungen, die sich kaum filtrieren lassen. Während die Diacylhydrazine im allgemeinen nur in karbonatalkalischer Lösung kuppeln, reagieren die Monoacylhydrazine schon in essigsaurer Lösung mit Diazoverbindungen. Die Reaktionsprodukte fallen als glänzende Kristalle aus.

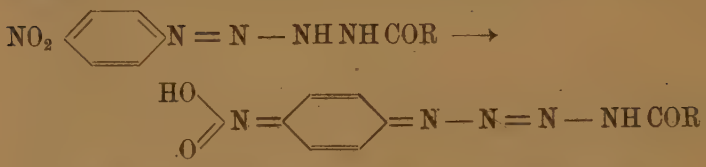
Diese Diazohydrazide geben mit Aetzalkalien Tetrazole; die Reaktion ist eine augenblickliche, doch sind die Ausbeuten nicht sehr befriedigend, zirka 50 bis 60 Prozent der Theorie, ein grosser Teil des Kupplungsproduktes zerfällt dabei in Azid und Amid, in der von Curtius schon erwähnten Weise. Starke Säuren bewirken eine langsame Spaltung in Hydrazid und Diazoverbindung, salpetrige Säure spaltet die Diazohydrazide, wie wir es schon erwähnt haben, in Diazoniumsalz und Säureazid.

Wendet man p. Nitrobenzoldiazoniumchlorid an, so gelangt man zu zitronengelben flockigen Verbindungen, die im Gegensatz zu den eben erwähnten Diazohydraziden sich ohne Zersetzung filtrieren, und getrocknet sich ziemlich lang aufbewahren lassen. Das Diazohydrazid aus Benzoylhydrazin und p. Nitrobenzoldiazoniumchlorid ist von v. Pechmann[35]) schon beschrieben worden, und Seite 38 erwähnt. Wir stellen eine sehr ähnliche Verbindung aus Acetylhydrazin und p. Nitrobenzoldiazoniumchlorid dar, die auch beim Erwärmen in Säureamid und phenyliertes Azid zerfällt.

Die beiden Körper gehen, mit verdünnter Natronlauge übergossen, mit fuchsinähnlicher Farbe in

[34]) B. 26. 1268.
[35]) B. 29. 2169.

Lösung, wahrscheinlich unter Bildung einer Nitrolsäure:



Diese Umlagerung erschwert die Ringschliessung des Diazohydrazides zum Tetrazolderivat. Die Bildung des Tetrazols erfordert tagelanges Stehen oder Erwärmen und verläuft wenig glatt.

Diese Diazohydrazide weiter mit Diazoverbindungen in ätzalkalischer Lösung behandelt, liefern aromatische Diazoamidoverbindungen und Stickstoffwasserstoffsäure; diese Reaktion haben wir im 1. Abschnitt, Seite 20, besprochen.

Aus Monoacetylhydrazin und Diazosulfanilsäure erhielt ich in neutraler oder essigsaurer Lösung ein Natriumsalz, das, einmal getrocknet, sehr beständig ist. Es ist das einzige Diazohydrazid aus monoacylierten Hydrazinen, das wir umfällen und analysieren konnten. Wie die Diazohydrazide aus p. Nitrobenzoldiazoniumchlorid, reagiert es in der Kälte nicht mit salpetriger Säure. Beim Stehen mit Wasser spaltet es sich, im Gegensatz zu den eben genannten Diazohydraziden, langsam zu Sulfanilsäure, Essigsäure und Stickstoffwasserstoffsäure.

$$CH_3CONHNHN{=}N{-}C_6H_4NO_2 \longrightarrow CH_3CONH_2 + NO_2C_6H_4N_3$$

$$CH_3CONHNHN{=}N{-}C_6H_4SO_3Na \longrightarrow CH_3CON_3 + SO_3NaC_6H_4NH_2$$

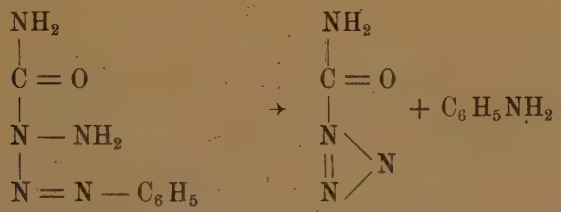
$$CH_3CON_3 + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + N_3H$$

Mit Alkalien gibt es ein Tetrazol; die Reaktion ist aber nicht glatt, es findet daneben Ammoniakabspaltung statt.

Mit Diazoverbindungen reagiert es in derselben Weise wie das Diazohydrazid aus p. Nitrobenzoldiazoniumchlorid; wir konnten p. Toluoldiazoamidobenzol-p. Sulfosäure, Stickstoffwasserstoffsäure und Essigsäure als Spaltungsprodukte bekommen.

Semicarbazid reagiert mit Benzol- und p. Toluoldiazoniumchlorid in essigsaurer Lösung unter Bildung sehr labiler, aber sehr schön kristallisierter Diazohydrazide.

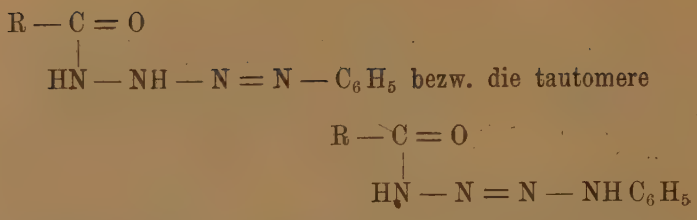
Sie zerfallen beim Liegen im Exsiccator oder schneller beim Umkristallisieren in Carbaminsäureazid und Amin:



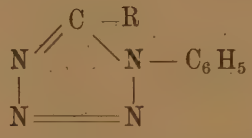
Dass diese Diazohydrazide keine Tetrazole liefern können, und mit salpetriger Säure zu Nitrosoverbindungen reagieren, ist schon bei der Diskussion der Konstitution dieser Verbindungen besprochen worden.

III. Abschnitt.
Ueber Tetrazole.

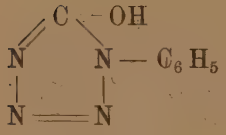
Die Eigenschaft der Diazohydrazide aus Acylhydrazinen, sich durch innere Wasserabspaltung zu Tetrazolderivaten zu kondensieren, habe ich schon mehrmals erwähnt. Auf Grund dieser Reaktion und ihres Verhaltens gegen salpetriger Säure haben wir diesen Diazohydraziden die Formel von Curtius:



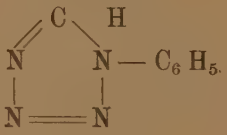
zugeschrieben, die daraus entstehenden Tetrazole können dann nur die Konstitution von Derivaten des 1. 5. Tetrazols besitzen:



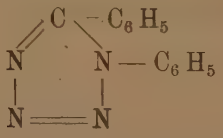
Diese Annahme ist noch dadurch bestätigt, dass mehrere der in der Literatur beschriebenen 1. 5. Tetrazolderivate identisch sind mit von mir erhaltenen Tetrazolen, nämlich das 1. Phenyl-5-oxytetrazol



das 1. Phenyltetrazol



und das 1. 5. Diphenyltetrazol:

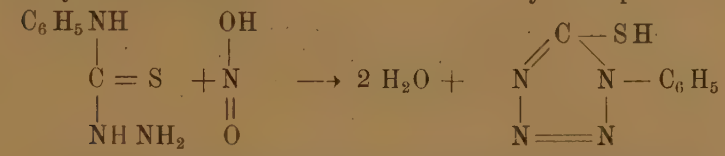


Die beiden erstgenannten Tetrazole sind von Freund[36]) erhalten worden, indem er Phenylmerkapto-

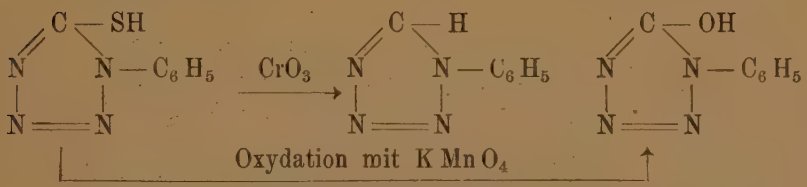
[36]) B. 28, 74. 30, 3110.

tetrazol oxydierte. Letzteres hatte er durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenylsulfosemicarbazid erhalten.

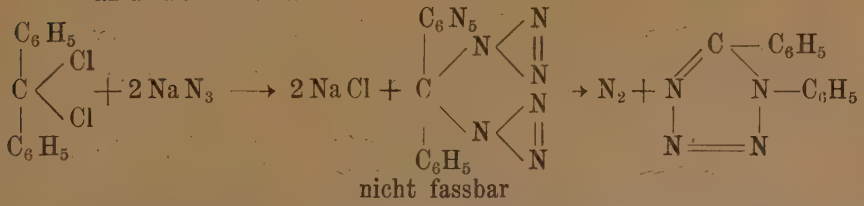
Phenylsulfosemicarbazid → Phenylmerkaptotetrazol



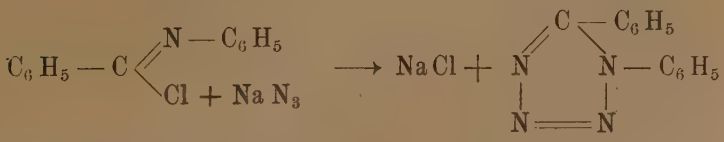
Die Oxydation mit Kaliumpermanganat führte zum Phenyloxytetrazol, die Oxydation mit Chromsäure zum Phenyltetrazol:



Das 1. 5. Diphenyltetrazol ist vor kurzer Zeit von Schröter[37]) beschrieben worden. Er kommt zu dieser Verbindung, indem er Ketodichloride mit Natriumazid behandelt:.



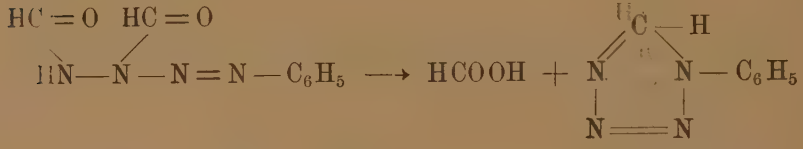
oder aus Benzenylphenylimidchlorid und Natriumazid



[37]) B. 42. 2336. 3356.

Im II. Abschnitt habe ich schon gezeigt, wie ich aus Hydrazindicarbonester und Benzoldiazoniumchlorid zum Freund'schen 1. Phenyl, 5. Oxytetrazol gelangt bin.

In ganz analoger Weise habe ich aus Diformylhydrazin und Benzoldiazoniumchlorid das Freund'sche 1. Phenyltetrazol erhalten:



Durch Ersetzen des Benzoldiazoniumchlorides durch das p. Toluoldiazoniumchlorid bin ich zu dem neuen Tolyltetrazol gekommen, das dem Phenyltetrazol vollständig gleicht, nur schmilzt es 30° höher, bei 96°, anstatt 66°; mit p. Nitrobenzoldiazoniumchlorid habe ich das p. Nitrophenyltetrazol erhalten, das auch Freund durch Nitrieren des Phenyltetrazols[38]) bekommen hat.

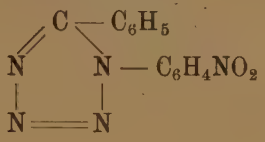
Mit Ausnahme des Tolyltetrazols stimmen diese Verbindungen in allen ihren Eigenschaften mit denen der Literaturangaben, welche keine Ergänzungen bedürfen.

Dasselbe gilt auch für das Schröter'sche Diphenyltetrazol, das ich aus Monobenzolhydrazin und Benzoldiazoniumchlorid erhalten habe. Hier wäre nur noch folgendes zu erwähnen:

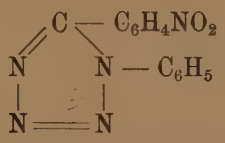
Aus p. Nitrobenzophenonchlorid erhält Schröter[39]) ein Phenylnitrophenyltetrazol, ohne dass er mit Sicherheit sagen kann, welcher der Phenylreste am

[38]) B. 30. 3110.
[39]) B. 42. 3356.

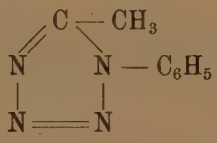
Kohlenstoff oder am Stickstoffatom sitzt. Aus Monobenzoylhydrazin und p. Nitrobenzoldiazoniumchlorid habe ich das 1. p. Nitrophenyl-5-phenyltetrazol



erhalten, das bei 149° schmilzt, das Tetrazol von Schröter schmilzt aber höher, bei 177—178°, die beiden sind also verschieden, und die Schröter'sche Verbindung ist das 1. Phenyl-5-p.nitrophenyltetrazol:



Noch nicht beschrieben sind diejenigen 1. 5. Tetrazole, die ich aus Mono- oder aus dem leichter zugänglichen Diacetylhydrazin erhalten habe. Es sind die 1. Phenyl-5-methyltetrazole:

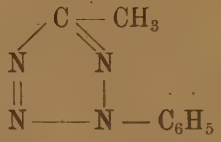


Ich habe das 1. Phenyl-5-methyl-, das 1. Tolyl-5-methyl-, das 1. p. Nitrophenyl-5-methyl- und das 1. p. Benzolsulfosäure-5-methyltetrazol (das letzte nur in Form seines Silbersalzes), aus den entsprechenden Diazoniumverbindungen dargestellt.

Es sind sehr schön kristallisierende, farblose Verbindungen (das p. Nitrobenzolderivat ist blassgelb gefärbt), die sehr beständig sind. Sie besitzen weder

saure noch basische Eigenschaften, in warmer, konzentrierter Salzsäure lösen sie sich reichlich und kristallisieren beim Erkalten unverändert aus. Diese Säure hat sich sogar als das beste Kristallisationsmittel für diese neuen Verbindungen erwiesen.

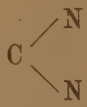
Ihre Widerstandsfähigkeit zeigt sich auch dadurch, dass man sie in Xylollösung lange Zeit kochen kann, ohne dass sie Stickstoff abspalten; dagegen ist es mir nicht gelungen, sie im Vacuum (bei 10 mm und 200°) zu destillieren. Es sind geruchlose Verbindungen; eigentümlich ist, dass das Isomere des 1. Phenyl-5-methyltetrazol, das 2-Phenyl-5-methyltetrazol [40])



deutlich nach Jasmin riecht.

Es sei mir noch gestattet, an dieser Stelle einen kurzen Vergleich der verschiedenen Tetrazolsynthesen anzuführen.

Bei der Freund'schen und der Schröter'schen Synthese sind Zwischenprodukte der Ringschliessung Verbindungen, welche die Atomgruppierung

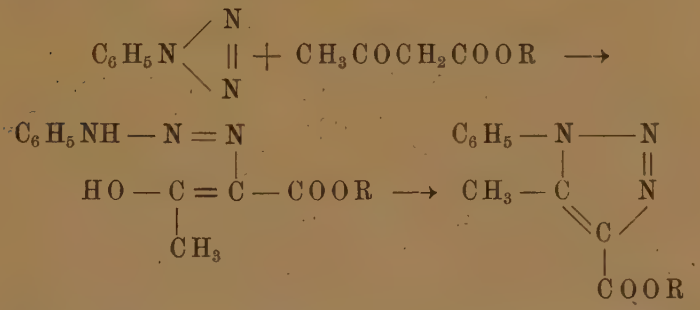


enthalten, so dass der Ringschluss zwischen zwei Atomen Stickstoff stattfindet. Das ist auch der Fall bei sämtlichen anderen Tetrazolsynthesen, es würde aber zu weit führen, sie hier zu wiederholen. Unsere Diazohydrazide aber haben die Atomgruppierung C—N—

[40]) S. Merzbacher, Dissertation, München 1908.

N—N—N, der Ringschluss findet also zwischen dem Kohlenstoff und einem Stickstoffatom statt.

Dieser Fall ist in den Tetrazolsynthesen neu, nicht aber bei den Triazolsynthesen, ich brauche nur an die im vorigen Abschnitt erwähnte Triazolsynthese von Busch zu erinnern, oder an die Triazolsynthesen von Dimroth aus Diazobenzolimid und Acetessigester, zum Beispiel



wo der Ringschluss zwischen einem Kohlenstoff- und einem Stickstoffatom stattfindet.

Unsere Tetrazolsynthese ist also eine Erweiterung schon bekannter Triazolsynthesen, sie beweist in sehr schöner Weise, wie gross die Neigung der Stickstoffatome ist, sich, sobald die Möglichkeit vorhanden ist, zu einem stabilen Ring zusammenzuschweissen.

Experimenteller Teil.

I. Abschnitt.
Diazoverbindungen u. Acylhydrazine.

A. Diazoverbindungen u. Diacylhydrazine.

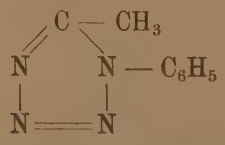
1. Diazoverbindungen und Diacetylhydrazin.

a) Benzoldiazoniumchlorid und Diacetylhydrazin.

Diacetylhydrazin lässt sich sehr leicht nach Angeli[1]) bereiten. Mit Diazoverbindungen reagiert es in mineralsaurer oder essigsaurer Lösung nicht, in karbonatalkalischer Lösung reagiert es unter Bildung von Diazohydraziden, in ätzalkalischer Lösung gehen die primär gebildeten Diazohydrazide in Tetrazole über.

Wegen seiner Unbeständigkeit isolierten wir das Benzolazodiacethylhydrazin nicht, wir bereiteten direkt das entsprechende Tetrazol.

1. Phenyl-5-Methyltetrazol.



2,3 g Diacethylhydrazin ($^2/_{100}$ Mol.) werden in 20 ccm Wasser und 20 ccm 2fach normaler Soda

[1]) Rendiconti 1899, I, 327.

gelöst; dazu gibt man eine aus 1,9 g Anilin bereitete, und mit Soda neutralisierte Diazoniumchloridlösung unter guter Kühlung und beständigem Rühren. Bei dieser und bei allen später beschriebenen Kupplungsreaktionen werden die Gefässe von aussen mit einer Eis-Kochsalzmischung abgekühlt und die Flüssigkeit mit Hülfe einer Turbine heftig gemischt.

Das Diazohydrazid fällt sofort als weisser, flockiger Niederschag aus. Nach ein paar Minuten wird, ohne zu filtrieren und immer bei tiefer Temperatur, zirka 40 ccm 5fach normale Natronlauge zugesetzt. Die weissen Flocken verschwinden, die klare Flüssigkeit wird dunkler und es scheiden sich nach ein paar Sekunden kleine flache Kristalle aus. Zugleich tritt ein starker Geruch nach Diazobenzolimid auf. Die Kristalle sind durch Oeltropfen verunreinigt.

Nach einigen Stunden wird abfiltriert. Der Niederschlag wird im Vacuum-Exsiccator getrocknet und aus Aether-Gasolin umkristallisiert. Das Tetrazol bildet so gelblich-weisse Schuppen, es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigester, Benzol, Eisessig, schwer löslich in Gasolin und Wasser. Aus konzentrierter Salzsäure kristallisiert es in wunderschönen schneeweissen Spiessen aus.

Der Schmelzpunkt liegt bei 97,5°.

Analyse:

0,2000 g Subst. gaben 0,4413 g CO_2 und 0,0932 g H_2O
0,1510 g „ „ 48,6 cm^3 N, t = 20°, B = 719.

Berechnet für $C_8H_8N_4$

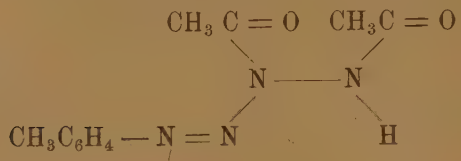
C = 59,95 % H = 5,03 % N = 35 %

Gefunden

C = 60,15 % H = 5,18 % N = 35,13 %

b) p.Toluoldiazoniumchlorid und Diacetylhydrazin.

p. Toluolazodiacetylhydrazin.



2,3 g Diacetylhydrazin werden in 20 ccm Wasser gelöst und 10 ccm $^2/_1$ normale Natriumkarbonatlösung hinzugefügt. Versetzt man diese Lösung mit einem Aequivalent neutraler p. Diazotoluollösung, so fällt ein weisser flockiger Niederschlag aus, der nach und nach rosa wird. Diese Verbindung ist unbeständig und muss rasch und bei niederer Temperatur filtriert werden.

Im Vacuum über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet, und aus Aether-Gasolin umgefällt, stellt die neue Verbindung schwach bräunlich gefärbte Kriställchen dar, die bei 60° unter Zersetzung schmelzen.

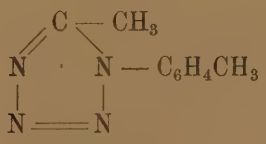
Analysen gaben kein befriedigendes Resultat, trotzdem kann kein Zweifel bestehen, dass hier das p. Toluolazodiacetylhydrazin vorliegt, das wegen seiner ausserordentlich leichten Spaltbarkeit nicht ganz rein zu erhalten ist. Es zeigte sich auch, dass beim wiederholten Umkristallisieren der Schmelzpunkt bis 138° (Schmelzpunkt des wasserfreien Diacetylhydrazins) stieg. Dieselbe Spaltung findet in ätherischer Lösung statt; lässt man eine solche über Nacht stehen, so hat am folgenden Tag eine Kristallisation sattgefunden, die Kristalle zeigen den Schmelzpunkt des Diacetylhydrazins, die abfiltrierte ätherische Lösung, im Vacuum eingedunstet, hinterlässt eine rote Schmiere, die stark nach Zersetzungsprodukten der Diazoverbindungen riecht. Wird die ätherische oder die alkoholische Lösung der Verbindung mit einer nicht

zu verdünnten Lösung von β-Naphtol versetzt, so kristallisiert auch neben Diacetylhydrazin, Toluolazo-β-Naphtol, erkennbar am Schmelzpunkt 134° und an der Mischprobe mit einem Präparat aus Diazotoluol und β-Naphtol. Die wässrige Suspension der Verbindung kuppelt mit β-Naphtol sehr langsam, sofort aber, wenn dem Wasser ein paar Tropfen Mineralsäure zugefügt werden; das Filtrat zeigt die Reaktion des Diacetylhydrazins.

Ganz ähnliche Beobachtungen machte E. Fischer[2]) bei dem Kupplungsprodukt aus Acetylhydrazin und Diazobenzol. Dies liess sich ebenfalls wegen seiner Unbeständigkeit nicht analysieren und zeigte alle Reaktionen seiner Komponenten.

Uebergiesst man das frisch dargestellte p. Toluolazodiacetylhydrazin mit verdünnter Natronlauge, so geht es zunächst in Lösung über, diese ist dunkel gefärbt und riecht intensiv nach Tolylazid, dann kristallisiert das 1. Tolyl-5-methyltetrazol in reinem Zustand aus, in einer Ausbeute von 60 Proz. der Theorie.

1. p. Tolyl-5-methyltetrazol.



Zur Darstellung dieser Verbindung ist es nicht nötig, das Diazohydrazid zu isolieren; man verfährt, wie oben beim Phenylmethyltetrazol angegeben wurde.

Aus Aether-Petroläther umkristallisiert, bildet dieses Tetrazol hellbraune Blättchen, aus konzentrierter Salzsäure schneeweisse Nadeln. Es ist leicht in Alko-

[2]) A. 199. 306.

hol, Aether, Essigester u. s. w. löslich, unlöslich in Gasolin, Ligroin und Wasser.

Schmelzpunkt: 106°.

Analyse:

0,2348 g Subst. gaben 0,5358 g CO_2 und 0,1254 g H_2O
0,2043 g „ „ 61 cm^3 N, t = 20°, B = 717.

Berechnet für $C_9H_{10}N_4$

C = 61,97 % H = 5,79 % N = 32,22 %

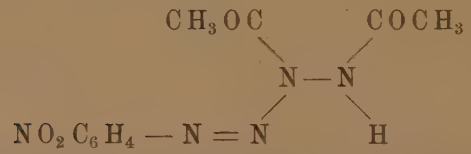
Gefunden

C = 62,23 % H = 5,93 % N = 32,05 %

Dieses Tetrazol ist sehr beständig; es verträgt, ohne Stickstoff zu entwickeln, das Kochen in Xylollösung. Bei 200°, unter einem Druck von 9 mm Quecksilber, lässt es sich nicht destillieren.

c) p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid u. Diacethylhydrazin.

p. Nitrobenzolazodiacetylhydrazin.



Diacetylhydrazin (1 Mol.) reagiert mit p. Nitrodiazobenzol (1. Mol.) in karbonatalkalischer Lösung unter Bildung eines fast weissen Niederschlages, der filtriert und im Vacuum getrocknet wird. Die Reaktion ist quantitativ.

Das Diazohydrazid bildet ein äusserst fein verteiltes Pulver, das mit absolutem Aether in Lösung geht. Nach einiger Zeit, ohne wesentliche Verdunstung des Aethers, fallen weisse, stark glänzende Kristalle aus, die, abfiltriert und getrocknet, bei 105° unter sehr lebhafter Zersetzung schmelzen. Diese

eigentümliche Erscheinung beruht wahrscheinlich auf der Umwandlung des amorph gefällten Rohproduktes in eine kristallinische Modifikation.

Die Kristalle lieferten bei der Verbrennung folgende Resultate:

1. 0,1659 g Subst. lief. 0,2677 g CO_2 und 0,0698 g H_2O
2. 0,1424 g „ „ 0,2307 g CO_2 „ 0,0506 g H_2O
3. 0,1340 g „ „ 0,2196 g CO_2 „ 0,0482 g H_2O
4. 0,1759 g „ „ 0,2869 g CO_2 „ 0,0717 g H_2O

1. 0,1531 g Subst. lief. 34,9 cm^3 N, t = 19°, B = 718
2. 0,1942 g „ „ 44,2 cm^3 N, t = 17°, B = 720
3. 0,1329 g „ „ 31,4 cm^3 N, t = 20°, B = 722,5
4. 0,1234 g „ „ 29,3 cm^3 N, t = 21°, B = 722,5

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_4N_5$

C = 45,26 % H = 4,18 % N = 26,42 %

Gefunden

1. C = 43,98 % H = 4,67 % N = 24,61 %
2. C = 44,16 % H = 4,04 % N = 24,88 %
3. C = 44,68 % H = 3,99 % N = 25,58 %
4. C = 44,48 % H = 4,53 % N = 25,58 %

Wird das Rohprodukt in kaltem Essigester gelöst, die Lösung mit Tierkohle möglichst entfärbt, dann das Diazohydrazis mittelst Gasolin ausgefällt, so bekommt man feine, kremefarbige Kristalle, die sich bei 107° zersetzen und auch keine sehr guten Werte bei der Analyse liefern:

1. 0,1287 g Subst. lief. 0,2090 g CO_2 und 0,0533 g H_2O
2. 0,1535 g „ „ 0,2518 g CO_2 „ 0,0647 g H_2O
3. 0,1294 g „ „ 0,2111 g CO_2 „ 0,0522 g H_2O

1. 0,1438 g Subst. lief. 35,4 cm^3 N, t = 20°, B = 712,5

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_4N_5$

C = 45,26 % H = 4,18 % N = 26,42 %

Gefunden

1. C = 44,26 % H = 4,60 %
2. C = 44,73 % H = 4,67 % 1. N = 26,49 %
3. C = 44,45 % H = 4,48 %

Diese Substanz ist in trockenem Zustande Monate lang ohne sichtbare Aenderung haltbar. In ätherischer Lösung wurde keine Ausscheidung von Diacetylhydrazin bemerkt, in alkoholischer Lösung schieden sich auf Zusatz von β-Naphtol wunderschöne p. Nitrobenzolazo-β-naphtolkristalle aus.

Mit ätherischer Salzsäure behandelt, wird das Diazohydrazid zuerst klebrig, dann verwandelt es sich in eine Kristallmasse, die, abfiltriert, äusserst zerfliesslich ist. Diese Masse, mit Wasser behandelt, geht zuerst vollkommen klar und farblos in Lösung, dann erstarrt nach und nach die ganze Flüssigkeit zu einem karnariengelben Kristallfilz.

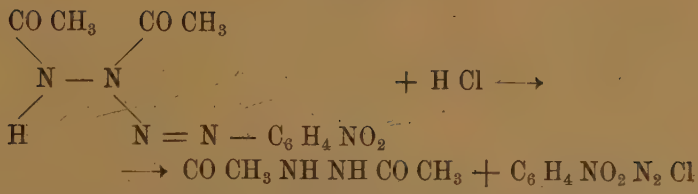
Dieser, abfiltriert und aus siedendem Alkohol umkristallisiert, bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 227 °.

Die Analyse und das Verhalten gegen verdünnte Alkalien (in der Hitze fuchsinrote Färbung, in der Kälte Bildung eines schwarzgrünen Natriumsalzes) stimmen mit den Eigenschaften des p. p. Dinitrodiazoamidobenzols.[3])

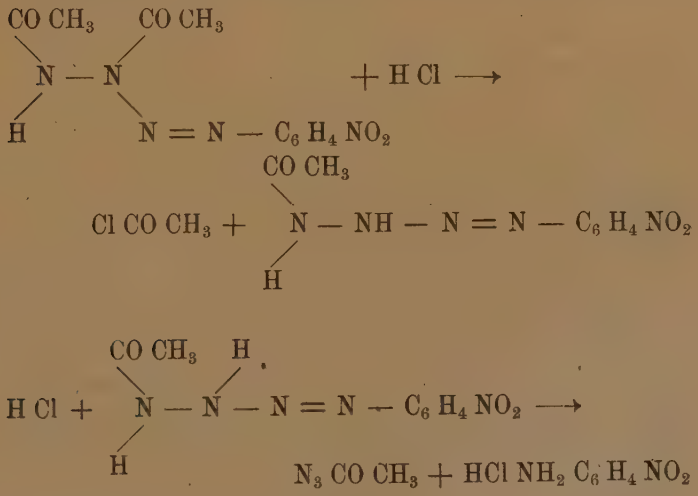
Das p. p. Dinitrodiazoamidobenzol ist wahrscheinlich in folgender Weise entstanden:

Das $COCH_3NHNCOCH_3 — N = N — C_6H_4NO_2$ wird einerseits durch HCl in seine Komponenten zerlegt:

[3]) Griess, Meldola, Streatfield, Soc. 49, 627. 51, 439. Bamberger, B. 27, 1952.



Anderseits wird durch HCl eine $COCH_3$-Gruppe des noch unveränderten Diazohydrazid abgespalten und das so entstandene Diazohydrazid aus Monoacetylhydrazin weiter in Acetazid und p. Nitranilinchlorhydrat gespalten. Auf der Nutsche hat man schliesslich ein Gemisch von Diacetylhydrazin, p. Nitrobenzoldiazoniumchlorid und p. Nitranilinchlorhydrat. Wird es so in Wasser gelöst, so kuppelt Diacetylhydrazin in der schwach sauren Lösung nicht, wohl aber p. Nitranilin und p. Nitrodiazobenzolchlorid unter Bildung der Diazoamidoverbindung.



Analyse:

1. 0,1331 g Subst. liefer. 0,2463 g CO_2 und 0,0389 g H_2O
2. 0,2133 g „ „ 0,3931 g CO_2 und 0,0619 g H_2O
1. 0,1353 g „ „ 30,1 cm³ N, t = 18°, B = 720
2. 0,2129 g „ „ 48,1 cm³ N, t = 18°, B = 721

Berechnet für $C_{12} H_9 N_5 O_4$

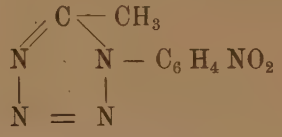
C = 50,16 % H = 3,16 % N = 24,40 %

Gefunden

1. C = 50,44 % H = 3,25 % N = 24,25 %
2. C = 50,24 % H = 3,23 % N = 24,30 %

Versuche, das p. Nitrobenzolazodiacetylhydrazin mit einem weiteren Molekül einer Diazoverbindung zu kuppeln, schlugen fehl.

1. p. Nitrophenyl-5-methyltetrazol.



Beim Verreiben des p. Nitrobenzolazodiacetylhydrazin mit verdünnten Alkalien, geht es fast quantitativ in 1. p. Nitrophenyl-5-methyltetrazol über: 0,8 gr Kupplungsprodukt gab 0,53 gr Tetrazol, 90% der Theorie. (Schmelzpunkt dieses Rohtetrazol 128°, Sinterung von 124° an.)

Einfacher erhält man dieses Tetrazol durch Kupplung von Diacetylhydrazin und p. Nitrobenzoldiazoniumchlorid in ätzalkalischer Lösung. Zuerst bekommt man einen weissen Niederschlag, dann eine braunrote Lösung (nicht schon blaurot, wie wir später beim p. Nitrobenzolazomonoacetylhydrazin einer begegnen werden), endlich eine reichliche Kristallisation. Diese Kristalle, abfiltriert und aus Salzsäure 1/1 umkristal-

lisiert, bilden schwach gelbliche Platten, die bei 129° schmelzen (Sinterung bei 125°).

Analyse:

0,1599 g Subst. gaben 0,2749 g CO_2 und 0,514 g H_2O
0,1648 g „ „ 51,4 cm³ N t = 18°. B = 721,5

Berechnet für $C_8H_7O_2N_5$
C = 46,80 % H = 3,44 % N = 34,15 %

Gefunden C = 46,87 % H = 3,57 % N = 34,04 %

Diese Verbindung ist sehr beständig, sie ist löslich in Aether, Alkohol, Essigester, unlöslich in Wasser und Gasolin.

d) Versuche, das Diacetylhydrazin mit 1 Mol. Diazosulfanilsäure und hierauf mit 1 Mol. p. Toluoldiazoniumchlorid zu kuppeln.

Werden 1,2 g Diacetylhydrazin ($^1/_{100}$ Mol.), 1,9 g Diazosulfanilsäure ($^1/_{100}$ Mol.), 20 ccm Wasser, 10 ccm doppelnormale Natriumkarbonatlösung und 10 g Kochsalz (um das Ausfrieren zu vermeiden) bei —10° zusammen turbiniert, so entsteht eine fast klare Lösung.

Fügt man zu dieser Lösung, welche das Sulfanilsäureazodiacetylhydrazin enthält, eine karbonatalkalische Lösung von $^1/_{100}$ Mol. Diazotoluol und noch 10 ccm 5fach normale Natronlauge, so tritt der bekannte anisartige Toluazidgeruch hervor und es findet nach und nach eine Ausscheidung statt. Es wird turbiniert, bis eine filtrierte Probe mit β-Naphtol nicht mehr unter Farbstoffbildung reagiert, und dann abfiltriert. Der Niederschlag ist etwas klebrig, durch Verreiben mit Aether bekommmt man zirka 1,8 bis 2 g eines hellbraunen Pulvers, das sich als p. Toluoldiazoamidobenzolsulfosaures Natrium erwies.

Beim Kochen findet Gasentwicklung und Zersetzung statt. Kocht man mit ein paar Tropfen Alkohol und ein wenig Salzsäure, so kristallisiert beim Erkalten der filtrierten Lösung Sulfanilsäure aus. Mit Wasser und β-Naphtol verrührt, kuppelt die Substanz fast augenblicklich; sie ist in Wasser als solche sehr schwer löslich, ihre Lösung gibt noch bei grosser Verdünnung eine Fällung mit Chlorcalciumlösung.

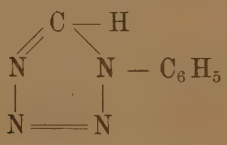
Diese Reaktionen sind teilweise schon beschrieben worden.[4]) Weiter stellten wir aus p. Toluidin und Diazosulfanilsäure eine Verbindung dar, die sich mit der eben beschriebenen als identisch erwies.

Der erwartete Bisdiazohydrazid scheint sich also gar nicht zu bilden, oder augenblicklich weiter zu zerfallen unter Bildung eines Triazens.

2. Diazoverbindungen und Diformylhydrazin.

a) Benzoldiazoniumchlorid und Diformylhydrazin.

1.-Phenyltetrazol.



Diazoverbindungen und Diformylhydrazin[5]) reagieren miteinander in mineral- oder essigsaurer Lösung nicht, in karbonatalkalischer wahrscheinlich unter Bildung von Diazohydraziden, in ätzalkalischer Lösung unter Bildung von einfachen, nur am Stickstoff phenylierten Tetrazolen.

---

[4]) Schraube, Fritsch, B. B. 29. 292.

[5]) Pellizari, Rend. Linc. 1899, I, 327.

Die Diazohydrazide wurden nicht untersucht, die Tetrazole bilden sich hier viel weniger glatt, als mit Diacetylhydrazin, die erzielten Ausbeuten sind geringer.

1,8 g Diformylhydrazin ($^2/_{100}$ Mol.) werden in 20 ccm Wasser + 20 ccm 5 fache normale Natronlauge gelöst und unter Umrühren mit einer äquimolekularen ätzalkalischen Diazobenzollösung versetzt. Im ersten Augenblick bleibt die Flüssigkeit hell, bald wird sie milchig und scheidet klebrige Flocken aus. Am folgenden Tag wird ausgeäthert, der Aether abdestilliert und das zurückgebliebene Oel mit verdünnter Salzsäure kochend extrahiert. Die sauren Extrakte werden dann neutralisiert und nach einiger Zeit hat sich die trübe Flüssigkeit mit schönen, hellrosa oder hellgelb gefärbten Nadeln gefüllt. Diese werden aus Methylalkohol — Wasser, oder besser aus Aether — eventuell unter Zusatz von Tierkohle — umkristallisiert und schmelzen dann bei 66°, wie Freund[6]) es angibt.

Weisse Nadeln, leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigester, Salzsäure und Essigsäure, unlöslich in Wasser und in Gasolin.

Ausbeute am Rohprodukt: 40% der Theorie.

Analyse:

1. 0,1336 g Subst. gaben 46 cm^3 N bei t = 17° und B = 721
2. 0,1895 g „ „ 66,2 cm^3 N bei t = 16° und B = 713

Berechnet für $C_7H_6N_4$ N = 38,35 %

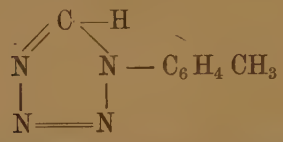
Gefunden 1. N = 37,80 %
2. N = 37,95 %

---

[6]) B. B. 34. 3121.

b) p. Toluoldiazoniumchlorid und Diformylhydrazin.

1. p. Tolyltetrazol.



wurde in derselben Weise mit p. Toluoldiazoniumchlorid dargestellt. Die Ausbeute ist in diesem Falle besser, sie beträgt 60 Proz. der Theorie.

Weisse Nadeln, welche dieselbe Löslichkeit besitzen wie das Phenyltetrazol. Schmelzpunkt: 96°.

Analyse:

0,1250 g gaben 40,8 cm^3 N t = 20° und B = 714,5
0,1290 g „ 0,2840 g CO_2 und 0,0605 g H_2O
Berechnet für $C_8H_8N_4$
C = 59,95 % H = 5,03 % N = 35 %
Gefunden C = 60,02 % H = 5,21 % N = 34,93 %

c) p. Nitrobenzoldiazoniumchlorid und Diformylhydrazin.

1. p. Nitrophenyltetrazol.

Man kuppelt Diformylhydrazin zunächst mit p. Nitrobenzoldiazoniumchlorid in Sodalösung und behandelt alsdann das Diazohydrazid mit Natronlauge. Die Ausbeute ist schlecht, wir untersuchten dieses Tetrazol auch nicht weiter. Wir fanden den Schmelzpunkt etwas niedriger als Freund,[7]) 200° anstatt 205°. Wahrscheinlich haften an unserem Präparat schwer zu entfernende Verunreinigungen.

3. Diazoverbindungen und Dibenzoylhydrazin.

Dibenzoylhydrazin[8]) ist in Wasser sehr schwer löslich. Um es in Lösung zu bringen, ist es zweck-

[7]) B. 34. 3121.
[8]) Pellizari, Rend, Linc. 1899, p. 328.

mässig, es zuerst mit ein paar Tropfen Alkohol zu benetzen und es dann mit ziemlich viel Wasser und einem kleinen Ueberschuss von verdünnter Natronlauge (etwas mehr als zwei Aequivalente) zu erwärmen. Dabei geht es unter Salzbildung [9]) in Lösung und diese reagiert mit karbonatalkalischen Diazoniumlösungen unter Bildung von Diazohydraziden.

Diese fallen als dicke, flockige, weisse Niederschläge aus, welche sich leicht filtrieren lassen. Es zeigte sich aber, dass diese Diazohydrazide viel unbeständiger sind als die entsprechenden Verbindungen aus Diacetylhydrazin und, dass sie für unsern Zweck ganz ungeeignet waren; auch wurden sie nicht eingehender untersucht. Beim Erwärmen auf dem Spatel verpuffen sie.

Will man Benzolazodibenzoylhydrazin aus Aether, Alkohol, Benzol oder Essigester umkristallisieren, so geht es in Lösung; diese lässt sich aber kaum filtrieren, da sie fast sofort wieder zu einem filzartigen Kristallbrei erstarrt. Dabei findet eine schwache Gasentwicklung statt. Die Ausscheidung besteht aus reinem Dibenzoylhydrazin, das direkt bei 238° schmilzt. (Schmelzpunkt des reinen Dibenzoylhydrazin.) Die abfiltrierte Flüssigkeit ist lebhaft braunrot gefärbt, sie hinterlässt beim Verdunsten im Vacuum nur harzige Produkte. Diese Spaltung beobachteten wir auch bei dem p. Toluolazodiacetylhydrazin; sie erforderte aber bei dieser Verbindung einige Stunden, bei dem p. Nitrobenzolazodiacetylhydrazin haben wir sie nicht beobachtet. p. Toluolazodibenzoylhydrazin zersetzte sich kaum rascher als das p. Nitrobenzolazodibenzoylhydrazin.

---

[9]) Stollé, B. 33. 1769.

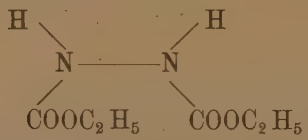
Während die Diazohydrazide aus Diacetylhydrazin in trockenem Zustand monatelang ohne sichtbare Veränderung haltbar sind, zersetzen sich im Exsiccator alle Kupplungsprodukte des Dibenzoylhydrazins nach mehr oder weniger Tagen.

Kuppelt man in ätzalkalischer Lösung oder behandelt man nachträglich die Diazohydrazide mit Natronlauge, so tritt wohl zuerst eine braune Lösung und Azidgeruch auf, aber aus den später sich abscheidenden tiefgefärbten klebrigen Produkten war kein diphenyliertes Tetrazol zu isolieren, dagegen Dibenzoylhydrazin in kleiner Menge.

4. Diazoverbindungen und Hydrazindicarbonsäurediaethylester.

a) Darstellung des Hydrazindicarbonsäurediaethylester.

Der von Curtius und Heidenreich [10]) beschriebene Hydrazindicarbonsäurediäthylester



(erhalten durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Chlorkohlensäureester) wurde nach der Schotten-Baumann'schen Methode dargestellt aus 1 Mol. Hydrazinsulfat, 4 Molen Natriumhydrat und 2 Molen Chlorkohlensäureester.

13 g Hydrazinsulfat werden in 50 ccm kochendem Wasser suspendiert, dazu gibt man vorsichtig eine Lösung von 8 g Na (OH) in 10 ccm Wasser. Nach dem Erkalten filtriert man von Natriumsulfat, und das Filtrat wird gleichzeitig unter Eiswasserkühlung und

[10]) B. 27. 773.

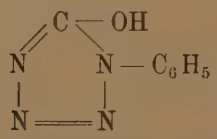
unter sehr gutem Umrühren tropfenweise mit 22 g Chlorkohlensäureester und 8 g Na(OH) gelöst in 15 ccm Wasser versetzt. Es scheidet sich ein dicker Kristallbrei aus, der (um mitausgeschiedenes Natriumsulfat zu entfernen) aus Alkohol umkristallisiert wird. Der Schmelzpunkt liegt, wie Curtius[11]) angibt, bei 130°.

Ausbeute: 80%

Da der Hydrazindicarbonsäurediäthylester in kaltem Wasser schwer löslich und durch Wasser allein schwer benetzbar ist, löst man ihn zuerst in wenig Alkohol und rührt dann diese Lösung mit kaltem Wasser ein. Der Ester scheidet sich so in äusserst fein verteilter und reaktionsfähiger Form aus.

b) Benzoldiazoniumchlorid und Hydrazindicarbonsäurediaethylester.

1. Phenyl-5-oxytetrazol.



Aequimolekulare Mengen von Hydrazindicarbonsäurediäthylester und von Benzoldiazoniumchlorid kondensieren sich in soda-alkalischer Lösung zu einem unbeständigen Diazohydrazid, das einen weissen, flockigen Niederschlag bildet. Dieser Niederschlag ist aber sehr unbeständig und kann nicht isoliert werden.

Fügt man Aetzalkali hinzu (zirka 3—4 Mol.), so tritt augenblicklich Azidgeruch auf, und alles geht in

---

[11]) B. 27. 773.

Lösung. Nach kurzer Zeit scheidet sich wieder ein Niederschlag aus, der wegen seiner Unbeständigkeit nicht untersucht wurde, dieser geht sehr langsam wieder in Lösung. Man turbiniert, bis dies erreicht ist und bis die Kupplungsfähigkeit mit β-Naphtol verschwunden ist. Nötigenfalls lässt man über Nacht stehen. Die alkalische Flüssigkeit enthält dann das Freundsche Phenyloxytetrazol[12]) als Natriumsalz. Um das Tetrazol zu gewinnen, schüttelt man die alkalische Lösung mit Aether aus, um die harzigen entstandenen Produkte zu entfernen, dann säuert man mit Salzsäure an. Es fallen weisse Flocken aus, die mit Aether aufgenommen werden. Der Aether wird abdestilliert und die hinterbliebenen gelben Krusten aus Alkohol umkristallisiert. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus viel kochendem Wasser bekommt man hellgelbe Kristalle, die bei 187° schmelzen.

Freund gibt 186° und 188° an.

Analyse:

0,1745 g gaben 0,3333 g CO_2 und 0,0618 g H_2O
0,1746 g Subst. gaben 54,8 cm^3 N, t = 17°, B = 706

Berechnet für $C_7 H_6 N_4 O$

C = 51,82 % H = 3,73 % N = 34,54 %.

Gefunden C = 52,06 % H = 3,93 % N = 34,46 %

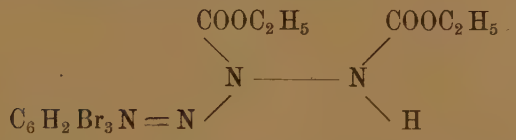
Die Verbindung ist löslich in Alkohol, Aether, Essigester, unlöslich in Petroläther, schwer in kochendem Wasser, sehr schwer in kaltem; in Natronlauge und Karbonatlösung leicht löslich, daraus durch Mineralsäure oder Essigsäure fällbar. Seine wässrige Lösung rötet Lackmuspapier.

Die Ausbeute ist schlecht, sie beträgt 30 Proz. der Theorie.

[12]) B. 28. 74.

c) Tribrombenzoldiazoniumsulfat und Hydrazindicarbonsäurediaethylester.

Tribrombenzalazohydrazindicarbonsäurediäthylester.



Das aus Tribrombenzoldiazoniumsulfat erzeugte Kupplungsprodukt ist beständiger. Tribrombenzoldiazoniumsulfat kuppelt schon in wässriger Lösung ohne Alkali- oder Acetatzusatz mit Hydrazindicarbonester, allerdings langsam und unvollkommen. Die Reaktion ist aber eine vollständige beim Abstumpfen der Säure der Diazoverbindung mit Natriumacetat. Da aber Tribrombenzoldiazoniumsalze gegen Karbonat und sogar gegen Acetat sehr empfindlich sind, verfährt man am besten so, dass die molekulare Mischung von Hydrazindicarbonester und Diazoniumsulfat tropfenweise mit einem Mol. Acetatlösung, dann mit ein paar Tropfen Karbonatlösung unter guter Kühlung und lebhaftem Umrühren versetzt wird. Das Kupplungsprodukt scheidet sich in Form von grünlich-weissen Flocken aus. Um eine vollkommene Ausscheidung und einen leichter filtrierbaren Niederschlag zu bekommen, salzt man mit ziemlich viel Kochsalz aus. Die Ausbeute beträgt zwischen 80 und 90 Proz. der Theorie. Der neue Körper ist jetzt schon so rein, dass er, einmal trocken, denselben Verpuffungspunkt zeigt, wie eine umkristallisierte Probe, 111° bis 115°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. Zur Analyse wurde die Substanz in Essigester gelöst, bei Zimmertemperatur bis zur Trübung mit Petroläther versetzt und dann in einer

Kältemischung abgekühlt. Es scheiden sich weisse Nädelchen aus, die folgende Zahlen lieferten:

Analyse:

1. 0,2088 g Subst. lieferten 0,2125 g CO_2 und 0,0510 g H_2O
1. 0,2140 g „ „ 21,2 cm^3 N, t = 17°, B = 719
2. 0,1971 g „ „ 19,6 cm^3 N, t = 16°, B = 720
1. 0,1813 g „ „ nach der Carius'schen Methode 0,1995 g BrAg
2. 0,1810 g Subst. lieferten nach der Carius'schen Methode 0,1993 g BrAg

Berechnet für $C_{12}H_{13}O_4N_4Br_3$

C = 27,97 % H = 2,54 % N = 10,49 % Br = 46,59 %

Gefunden

C = 27,74 % H = 2,71 % 1. N = 10,93 % Br = 46,81 %
2. N = 10,94 % Br = 46,85 %

Die Verbindung ist in Alkohol, Aether, Essigester, Benzol, löslich, unlöslich in Wasser, Petroläther und Ligroin. Die umkristallisierte Substanz ist licht- und luftbeständig, das Rohprodukt färbt sich am Licht nach und nach ganz oberflächlich bräunlich.

Wir untersuchten dieses Diazohydrazid etwas näher; im Folgenden sollen unsere Beobachtungen mitgeteilt werden:

Reaktionen des Tribrombenzol-azohydrazindicarbonsäurediäthylester.

1. Verhalten gegen wässrige Salzsäure. Die Substanz ist gegen wässrige starke Säuren ziemlich beständig:

0,2 g sorgfältig benetztes Produkt wurden mit 5 ccm rauchender Salzsäure geschüttelt, bis alles fein pulverig geworden war. Die Aenderung scheint aber nur eine oberflächliche zu sein, denn nach vorsich-

tigem Verdünnen mit Wasser bekommt man fast quantitativ das unveränderte Diazohydrazid zurück. Die saure Lösung kuppelt aber mit β-Naphtol und reduziert schwach warme, alkalische Silberlösung; eine Spaltung in die Komponenten hat also doch bis zu einem kleinen Betrag stattgefunden.

2. Verhalten gegen ätherische Salzsäure. Durch ätherische Salzsäure wird dagegen der Tribombenzolazohydrazindicarbonsäurediäthylester vollständig in seine Komponenten zerlegt.

0,8 g Substanz werden in 20 ccm absol. Aether gelöst, und diese Lösung unter Kühlung mit trockenem HCl-Gas gesättigt. Es entstand eine dicke, kristallinische Fällung, die, abfiltriert und getrocknet, 0,6 g betrug. Die Kristalle explodierten mit scharfem Knall bei 82° und sind Tribrombenzoldiazoniumchlorid. Mit β-Naphtol in alkoholischer Lösung geben sie eine rote Fällung, die identisch ist mit einer Probe aus Tribrombenzoldiazoniumsulfat und β-Naphtol. Die umkristallisierten Azoverbindungen schmelzen bei 179°. Der Schmelzpunkt ist unscharf, es tritt schon Sinterung bei 150° ein. Wahrscheinlich erfolgt irgend eine intramolekulare Umlagerung. Hantzsch[13]) gibt 169° als Schmelzpunkt des Rohproduktes an.

Die ätherische Lösung hinterlässt beim Eindunsten im Vacuum Kristalle, die mit Aether unter Zusatz von ein wenig Alkohol aufgenommen wurden. Umkristallisiert schmelzen sie bei 130° und zeigen alle sonstigen Eigenschaften des Hydrazindicarbonsäurediäthylester. Auch die Mischprobe ergab keine Schmelzpunktänderung.

3. Verhalten gegen wässriges Aetzalkali. Mit wässrigen Alkalien geht das Kupplungs-

[13]) B. 36. 2073.

Produkt unter Zersetzung und Gasentwicklung zu Grunde. Wahrscheinlich hängt es damit zusammen, dass die Diazokomponente an und für sich Alkali nicht erträgt. Es ist aber nicht untersucht worden, ob die Spaltung, die wir mit Säuren beobachtet haben, primär stattgefunden hat. In diesem Falle nämlich sollte die filtrierte Lösung beim Eindunsten Hydrazindicarbonsäurediäthylester hinterlassen.

4. Verhalten gegen Natriumäthylat in alkoholischer Lösung. Mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung geht die Substanz unter Braunfärbung der Flüssigkeit und schwacher Gasentwicklung in Lösung. Sobald alles verschwunden ist, hört diese auf. Es scheidet sich dann langsam ein sandiger Niederschlag ab. Nach zwei Tagen vermehrte er sich kaum mehr und konnte abfiltriert werden. Dieser Niederschlag war in Wasser löslich, seine Lösung reagierte alkalisch. Beim Ansäuern mit Salzsäure entwich CO_2, beim Verdunsten der sauren Lösung blieb nur noch Kochsalz und Bromnatrium übrig. Vermutlich war diese Fällung äthylkohlensaures Natrium oder Soda. (Auf Anwesenheit von Alkohol in seiner wässrigen Lösung wurde nicht geprüft.)

Aus dem braunen Filtrat war nichts zu gewinnen.

5. Verhalten bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure. Der Tribrombenzolazohydrazindicarbonsäurediäthylester wird durch Zink und Essigsäure in alkoholischer Lösung in Hydrazindicarbonsäurediäthylester und bromierte Phenylhydrazine gespalten.

0,8 g Diazohydrazid werden in 20 ccm Alkohol gelöst, dazu 5 g Zinkstaub gegeben, und nach und nach unter lebhaftem Umrühren und unter Wasserkühlung mit 6 ccm Eisessig versetzt. Dann saugt man ab und

extrahiert noch einmal den aus Zink und Zinkoxyd bestehenden Schlamm mit Alkohol. Der Alkohol wird im Vacuum verdunstet. Es hinterbleiben weisse Krusten, die stark nach Essigsäure riechen. Diese werden im evakuierten Exsiccator sich selbst überlassen bis zum Verschwinden der Essigsäure. Die so erhaltene Masse wird mit Wasser ausgezogen und liefert 0,2 g Hydrazindicarbonester vom Schmelzpunkt 130°.

Der zurückgebliebene weisse zinkhaltige Schlamm wird in der genügenden Menge Essigsäure gelöst, das Zink mit Schwefelwasserstoff entfernt und der Niederschlag mit Alkohol extrahiert. Oder man suspendiert den Schlamm in Alkohol, leitet ohne weiteres SH_2 ein und filtriert. Die beiden so erhaltenen alkoholischen Lösungen enthielten eine Substanz, die ammoniakalische Silberlösung energisch reduzierte, und sich mit Aceton zu einer kristallisierten Verbindung kondensierte. Diese Substanz ist also ein Phenylhydrazinderivat, aber kein Tribromphenylhydrazin, da ihr Schmelzpunkt nicht mit dem des Tribromphenylhydrazin übereinstimmt. Es liegt vielmehr ein Gemisch von Mono- Di- und Tribromphenylhydrazin vor. Der Schmelzpunkt ändert sich jedesmal beim Umkristallisieren. Das Zink hat also zugleich auf das Tribromphenylhydrazin eingewirkt und entzog ihm Brom. Dem entsprechend lässt sich in der Reduktionslösung Brom nachweisen.

B. Diazoverbindungen und Monoacylhydrazine.

1. Diazoverbindungen und Monobenzoylhydrazin.

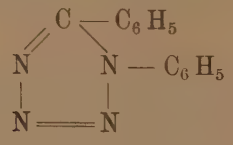
a) Darstellung des Monobenzoylhydrazins.

Das Monobenzoylhydrazin wurde nach Curtius[14]) aus Hydrazin und Benzoesäureäthylester durch Kochen der alkoholischen Lösung am Rückflusskühler bereitet. Die methylalkoholische Hydrazinlösung stellt man sich am bequemsten nach Thiele dar, durch Verreiben von Hydrazinsulfat (1 Mol.) mit Natriumethylat (2 Mol.) in methylalkoholischer Lösung. Anstatt in einer Kugelmühle zu verreiben, kann man zum selben Resultat gelangen, indem die Mischung in einer Stöpselflasche unter Zusatz von Glasperlen an der Schüttelmaschine geschüttelt wird.

b) Monobenzoylhydrazin und Benzoldiazoniumchlorid.

Curtius[15]) hat schon die Kondensation zwischen Monobenzoylhydrazin und Benzoldiazoniumsulfat beschrieben. Er bekam eine höchst unbeständige Verbindung, die sich kaum filtrieren lässt. Mit p. Diazotoluol und p. Diazobenzoesäureester machten wir dieselben Erfahrungen. Auch aus Tribrombenzoldiazoniumsulfat konnten wir kein Diazohydrazid bekommen, wir erhielten ausschliesslich Tribrombenzolazid als Reaktionsprodukt.

1.5. Diphenyltetrazol.



[14]) Curtius und Stave: J. pr. 50, 295.

[15]) B. 26. 1268.

Lässt man ein paar Stunden in der Kälte eine ätzalkalische Suspension des Diazohydrazides aus Monobenzoyl-Hydrazin und Benzoldiazonium-Chlorid stehen, so beobachtet man, dass das Diazohydrazid, welches unter dem Einfluss des Aetzalkali ölig geworden war, teilweise wieder erstarrt.

Filtriert man dann ab und verrührt mit wenig Aether den im Exsiccator getrockneten Rückstand, so bekommt man ein gelbes, kristallinisches Pulver, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol grosse weisse Platten liefert, die bei 147° schmelzen, und alle Eigenschaften des Schröter'schen 1.5. Diphenyltetrazol zeigen.

Analyse:

0,2346 g Subst. gaben 54,2 cm^3 N t = 18° B = 715
Berechnet für $C_{13}H_{10}N_4$ N = 25,23 %
Gefunden N = 25,06 %

Das 1.5. Diphenyltetrazol ist leicht in warmem absolutem Alkohol, sowie in Essigester löslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer löslich in Aether, Petroläther, Wasser.

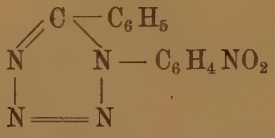
c) Monobenzolhydrazin und p. Nitrobenzoldiazoniumchlorid.

v. Pechmann[16]) hat das Kondensationsprodukt von Monobenzoylhydrazin und p. Nitrobenzoldiazoniumchlorid beschrieben. Es entsteht beim Zusammenbringen der Komponenten in essigsaurer Lösung als gelber Niederschlag, der beim Erwärmen mit allen Lösungsmitteln, wie v. Pechmann sagt, in p. Nitrodiazobenzolimid und Benzamid zerfällt; wegen seiner Schwerlöslichkeit in kalten Lösungsmitteln konnte ein Reinigungsverfahren wie beim Tribrombenzolazohydrazin-

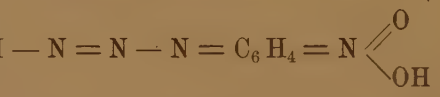
[16]) B. 29. 2168.

dicarbonsäurediäthylester nicht angewendet werden. Es wurde also auch nicht analysiert.

1. p. Nitrophenyl-5-Phenyltetrazol.



Das zitronengelbe p. Nitrobenzolazomonobenzoylhydrazin wird durch Alkalicarbonatlösung orange gefärbt, mit Aetzkali geht es in Lösung, diese Lösung ist ganz intensiv blaurot gefärbt. Wahrscheinlich liegt eine Nitrolsäure folgender Konstitution vor:



mit einem p. chinoiden Benzolkern, denn das labile Kondensationsprodukt aus Monobenzoylhydrazin und mit m. Nitrobenzoldiazoniumchlorid gibt gar keine Färbung mit Alkalien.

Diese rote Lösung entfärbt sich nach und nach, rascher bei gelindem Erwärmen, unter Bildung eines tiefgefärbten Niederschlages. Die dunkle Färbung des Niederschlages stammt von kleinen Mengen eines cantharidengrünen Natriumsalzes, das nicht näher untersucht wurde. Die Hauptmenge aber besteht aus einem Gemisch von 1. p. Nitrophenyl-5-Phenyltetrazol und p. Nitrobenzolazid. Letzteres wird mit Gasolin entfernt, der Rückstand, aus Essigester und absolutem Alkohol umkristallisiert, liefert das Tetrazol. Dieses bildet weissgelbe Prismen, die in Wasser, Aether und Petroläther unlöslich sind, schwer löslich in absolutem Alkohol und leicht in Essigester löslich sind.

Analyse:

0,1991 g Subst. gaben 0,4248 g CO_2 und 0,0629 g H_2O
0,1637 g „ „ 39,6 cm³ N, t = 16°, B = 712.

Berechnet für $C_{13}H_9O_2N_5$

C = 58,39 % H = 3,37 % N = 26,22 %

Gefunden

C = 58,16 % H = 3,51 % N = 26,33 %

2. Monoacetylhydrazin und Diazoverbindungen.

a) Monoacetylhydrazin und Benzol, bezw. p. Toluoldiazoniumchlorid.

Monoacetylhydrazin,[17]) in derselben Weise wie Monobenzoylhydrazin aus Essigester und Hydrazin bereitet, durch Vacuumdestillation[18]) gereinigt, reagiert auch sehr leicht mit Diazoniumchloriden, sogar in essigsaurer Lösung. Mit Benzoldiazoniumchlorid und p. Toluoldiazoniumchlorid gibt es weisse Fällungen, die sich nicht filtrieren lassen. Diese labilen Diazohydrazide geben, mit Natronlauge behandelt, Tetrazole; die Reaktion ist aber nicht sehr glatt, es findet dabei die Spaltung des Diazohydrazides in Acetamid und phenyliertes Azid in beträchtlicher Weise statt. Beim p. Toluolazomonoacetylhydrazin beträgt die Tetrazolausbeute 58 Proz. der Theorie.

Gegen Mineralsäure sind diese Diazohydrazide in der Kälte ziemlich beständig. Fügt man aber zu einer solchen Lösung ein Aequivalent Nitritlösung, so lösen sich die Diazohydrazide sehr rasch, und die Flüssigkeit reagiert dann mit alkalischer β-Naphtollösung unter Bildung eines Azofarbstoffes, zugleich riecht sie sehr stark nach Stickstoffwasserstoffsäure. Die

---

[17]) J. pr. 53, 524.

[18]) Stollé, J. pr. 69, 145.

Bildung einer Nitrosoverbindung wurde aber nie beobachtet.

b) Monoacetylhydrazin und p. Nitrobenzoldiazoniumchlorid.

Mit p. Nitrobenzoldiazoniumchlorid ist das Diazohydrazid fassbar.

1,5 g Monoacetylhydrazin, versetzt mit einer fast neutralen Nitrobenzodiazoniumchloridlösung aus 2,8 g p. Nitranilin, gibt eine schleimige Fällung unter schwacher Gasentwicklung. Da man in einer Kältemischung arbeitet, fügt man Kochsalz hinzu, um ein Ausfrieren zu vermeiden. Nach einer Stunde filtriert man, wäscht mit Wasser und trocknet im Exsiccator. Ausbeute — 4 g. Die Filtration geht sehr schwierig vor sich.

Die so erhaltene gelbe Masse besteht hauptsächlich aus einem Diazohydrazid folgender Konstitution: $CH_3\,CO\,NH\,NH\,N = N - C_6\,H_4\,NO_2$ neben ein wenig (ca. 5%) p. Nitrophenylazid $NO_2\,C_6\,H_4\,N_3$. Wird dieses durch Petroläther entzogen, so schmilzt das rohe p. Nitrobenzolazomonoacethylhydrazin unter Zersetzung bei 103°. Die Substanz wurde nicht analysiert, da sie sich nicht umkristallisieren lässt. In der Kälte ist sie nämlich in fast sämtlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, beim Erwärmen zersetzt sie sich. Ihre Reaktionen stimmen aber für die oben angegebene Formel.

Reaktionen des p. Nitrobenzolazomonoacetylhydrazin.

1. Spaltung durch Erwärmen mit Lösungsmitteln. Analog wie v. Pechmann's p. Nitrobenzoazomonobenzoylhydrazin wird das p. Nitrobenzolazomonoacetylhydrazin durch Erwärmen mit Wasser oder Lösungsmitteln fast quantitativ in p. Nitrophenylazid und Acetamid gespalten.

1,5 g des durch Verrühren mit Benzol von p. Nitrophenylazid gereinigten Rohproduktes wurden mit 30 ccm Alkohol am Rückflusskühler gekocht. Dabei ist zu beobachten, dass das Diazohydrazid plötzlich in Lösung geht. Nach ¼ Stunde wird auf zirka 15 ccm eingedunstet. Versetzt man dann mit wenig Wasser, so bekommt man eine weisse, flimmernde Fällung, 0,8 g, besteht aus fast weissen Blättchen, die am Licht rasch gelblich werden. Schmelzpunkt: 73° (Schmelzpunkt des p. Nitrophenylazid). Die Mischprobe mit p. Nitrophenylazid, aus dem Perbromid dargestellt, gab keine Aenderung des Schmelzpunktes. Die filtrierte Lösung zur Trockene eingedampft, und mit trockenem Petroläther extrahiert, lieferte noch ein wenig Azid; der Rückstand, mit Alkohol aufgenommen und im Vacuum stehen gelassen, lieferte 0,15 g weisse Nädelchen, die, aus Aether umkristallisiert, bei 83° schmolzen, und sich als Acetamid erwiesen. Die Mischprobe mit reinem Acetamid gab keine Aenderung des Schmelzpunktes. Mit anderen Lösungsmitteln, wie Bromnaphtalin, wurde dieselbe Spaltung beobachtet; aus diesem Lösungsmittel kristallisiert beim Erkalten das Acetamid aus und ist leichter zu isolieren; man bekommt leicht bis zu 70% der Theorie an dieser Verbindung, an Azid bis 80 bis 90% der Theorie.

2. Verhalten gegen Aetzalkalien. Die Bildung des Tetrazols geht bei weitem nicht so glatt vor sich, wie bei den Derivaten des Diacetylhydrazins. 1,5 g Nitrobenzolazomonoacetylhydrazin, mit einer Lösung von 2 g NaOH in 35 ccm Wasser übergossen, gab eine klare, ganz intensiv blaurot gefärbte Flüssigkeit. Hier liegt wohl wieder eine Nitrolsäure vor. Nach und nach scheiden sich Kristalle aus, und die

Flüssigkeit entfärbt sich. Schliesslich wurden 0,8 g brauner Kristalle erhalten, die, einmal mit Alkohol gewaschen, den Schmelzpunkt 127—128° zeigten. Aus Salzsäure umkristallisiert, schmelzen sie bei 129° und zeigen alle Eigenschaften des Tetrazols aus Diacetylhydrazin und p. Nitrobenzoldiazoniumchlorid. Die Mischprobe gab keine Schmelzpunktänderung.

Die Ausbeute betrug aber höchstens 53 Proz. der Theorie.

3. Nitrosierung und Nitrierung des Diazohydrazides. p. Nitrobenzolazomonoacetylhydrazin wird durch Mineralsäure oder durch salpetrige Säure in der Kälte nur sehr langsam angegriffen. Versuche zur Nitrosierung oder Nitrierung mit Amylnitrit und Aethylnitrat in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Natriumäthylat gaben kein Resultat. Dabei wurde die Bildung eines schönen Natriumsalzes, stahlblauen Nadeln mit grünlichem Schimmer, beobachtet. Es ist wahrscheinlich das Natriumsalz der Nitrolsäure. An der Luft ist es nicht haltbar, in Wasser spielend leicht löslich mit permanganatähnlicher Farbe.

c) p. Nitrobenzolazomonoacetylhydrazin und p. Toluoldiazoniumchlorid.

Das Diazohydrazid nochmals mit Diazoniumsalzen kondensiert, liefert kein Bisdiazohydrazid, sondern eine Diazoamidoverbindung und Stickstoffwasserstoffsäure.

1 g Diazohydrazid wurde in 35 ccm Wasser und 3 g Na(OH) gelöst und unter starker Kühlung mit einer neutralisierten p. Toluoldiazoniumchloridlösung, die aus 10 ccm ½ normaler p. Toluidinlösung bereitet war, versetzt. Die blaurote Lösung ging in eine rotbraune über, es trat Toluazidgeruch hervor und es schied sich ein dicker Brei aus. Dieser sah

nach dem Auswaschen mit Wasser gelb aus und wog getrocknet 1,4 g. Durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol wurde gefunden, dass er ausschliesslich aus p. Nitrobenzoldiazoamidotoluol bestand:

Es schmilzt bei 159—161° und ist identisch mit dem der Literaturangaben.[19]) Zur Sicherheit wurde dieselbe Verbindung aus p. Toluidin und p. Nitrobenzoldiazoniumchlorid dargestellt, die beiden Präparate erwiesen sich als vollkommen identisch, die Mischprobe gab keine Schmelzpunktänderung. Im Filtrat lässt sich leicht N_3H nachweisen.

d) Monoacetylhydrazin und Diazosulfanilsäure.

1. Natriumsalz des Benzol-p. Sulfosäure-azomonoacetylhydrazins.

$$SO_3\,Na\,C_6\,H_4\,N = N - NH - NH\,COCH_3 + 2\,H_2O.$$

Acetylhydrazin liefert mit Diazosulfanilsäure ein Kondensationsprodukt von relativ grosser Beständigkeit.

Löst man 3 g Acetylhydrazin ($^4/_{100}$ Mol.) in ein wenig Wasser, fügt dazu 7,6 g Diazosulfanilsäure ($^4/_{100}$ Mol.) und endlich noch 40 ccm doppeltnormale Natriumcarbonatlösung, so beobachtet man, dass die Diazosulfanilsäure rasch in Lösung geht, und dass ein weisser, glänzender Niederschlag entsteht, dessen Menge durch Kochsalzzusatz noch vergrössert wird. Die Ausbeute ist fast quantitativ 11 bis 12 g Theorie = 12 g. Die Reaktion findet auch in essigsaurer Lösung statt.

Der neue Körper ist schwer filtrierbar. Trocken ist er sehr beständig, an der Flamme verpufft er schwach unter Aufblähen, auf dem Platinblech verbrannt, hinterlässt er eine alkalische Asche. Die Rei-

[19]) B. 28. 839.

nigung für die Analyse war durchführbar, indem ich die rohe Verbindung in wenig Natronlauge löste, die so erhaltene gelbe Lösung filtrierte und dann sofort wieder mit Salzsäure, oder besser Essigsäure ansäuerte. Ein Teil des Körpers fiel wieder aus. Nach Waschen mit Wasser und Aufpressen auf Ton zwischen Hartfilterpapier und im evacuierten Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz aufgehoben, hatte er folgende Zusammensetzung:

1. 0,1659 g Subst. gaben 0,1870 g CO_2 und 0,0634 g H_2O
2. 0,1944 g „ „ 0,2181 g CO_2 und 0,0777 g H_2O

1. 0,1755 g „ „ 28,4 cm^3 N, t = 18°, B = 707,5
2. 0,1607 g „ „ 25,2 cm^3 N, t = 15°, B = 719,5

1. 0,3076 g „ „ 0,2135 g $Ba SO_4$
1. 0,3063 g „ „ 0,0662 g $SO_4 Na_2$
2. 0,3125 g „ „ 0,2328 g $Ba SO_4$
2. 0,4120 g „ „ 0,0890 g $SO_4 Na_2$

Berechnet für $C_8 H_9 O_4 N_4 S Na + 2 H_2O$

C = 30,36 % H = 4,17 % N = 17,70 % S = 10,14 % Na = 7,27

Gefunden

C = 30,73 % H = 4,25 % N = 17,34 % S = 9,45 % Na = 7,09
C = 30,61 % H = 4,45 % N = 17,32 % S = 10,26 % Na = 7,04

Die Analyse stimmt für das Natriumsalz eines Benzolsulfosäureazomonoacetylhydrazins und zwei Molekülen Wasser:

$$CH_3 CO NH NH N = NC_6 H_4 SO_3 Na + 2 H_2O$$

Die Verbindung zeigt auch entsprechende Reaktionen.

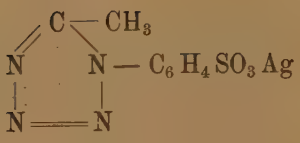
Reaktionen des Na-Salzes des p. Benzolsulfosäureazomonoacetylhydrazins.

Das Natriumsalz ist gegen Wasser unbeständig. Obschon als solche schwer löslich, geht es nach einiger Zeit in Lösung. Diese Lösung riecht stark nach Stickstoffwasserstoffsäure, beim Eindunsten im Vacuum hinterlässt sie weisse Kristalle, die unter dem Mikroskop das Aussehen von sulfanilsaurem Natrium haben. Durch Ansäuren ihrer wässrigen Lösung geben sie eine schwer lösliche Säure, die mit Sulfanilsäure vollständig in allen Eigenschaften übereinstimmt.

Bei dieser Substanz verläuft also die Spaltung des Diazohydrazides merkwürdigerweise in anderer Richtung als bei den früher beschriebenen Kondensationsprodukten. Bei diesen entstand Säureamid und phenyliertes Azid, hier aber haben wir Amidophenylsulfosäure und Säureazid, bezw. Essigsäure und Stickstoffwasserstoffsäure. Diese Verschiedenheiten werden wahrscheinlich durch die verschiedenen Substitutionen der Benzolkerne der Diazohydrazide bedingt.

2. Verhalten gegen Natronlauge.

Das Benzolsulfosäureazomonoacetylhydrazin ist ebenfalls im Stande, ein Tetrazol zu liefern. Löst man das Diazohydrazid in ein wenig Natronlauge und lässt es einen Moment stehen, so entwickelt sich ein starker Ammoniakgeruch, und die zitronengelbe Lösung erstarrt zu einem Kristallbrei, der, abfiltriert und mit Wasser gewaschen, vollständig weiss ist. Durch doppelte Umsetzung mit Silbernitratlösung erhielt man daraus ein wunderschönes weisses Salz, das sich als Silbersalz des p. Phenylsulfosäure-5-methyltetrazol erwies:



Analyse:

0,1778 g Subst. gaben 0,1795 g CO_2 und 0,0359 g H_2O

0,1708 g „ „ 25,2 cm^3 N, $t = 16^0$, $B = 711,5$

0,2320 g Subst. lieferten mit verdünnter Salzsäure 0,0953 g Ag Cl

Berechnet für $C_8H_7O_3N_4SAg$

C = 27,67 % H = 2,04 % N = 16,14 % Ag = 31,10 %

Gefunden:

C = 27,50 % H = 2,23 % N = 16,05 % Ag = 31,15 %

Das Silbersalz bildet weisse, stark glänzende flache Prismen, die in warmem Wasser löslich sind, sehr schwer dagegen in kaltem. Am Sonnenlicht färben sie sich rasch dunkel.

3. Nitrosierung.

Das Natriumsalz des Benzolsulfosäureazomonoacetylhydrazins wird bei der weiteren Behandlung mit Natriumnitrit und Schwefelsäure nicht verändert.

Eine Mischung von 1,5 g des Diazohydrazides, 5 ccm normaler Natriumnitritlösung, 20 ccm Wasser und 7 g Kochsalz werden unter Kühlung (bei — 10 °) turbiniert, dazu gibt man nach und nach 7 ccm doppelnormale Schwefelsäure. Die Mischung ergibt eine starke Reaktion auf salpetrige Säure. Nach ¾ Stunden wird filtriert. Der weisse Rückstand, 1,3 g, ist unverändertes Diazohydrazid.

4. Benzolsulfosäuremonoacetylhydrazin und p. Toluoldiazoniumchlorid.

1,5 g des Diazohydrazides werden unter Umrühren in 20 ccm Wasser und 8 g Na Cl suspendiert, dazu

gibt man 5 ccm doppelnormale Natriumkarbonatlösung und schliesslich eine neutralisierte Diazoniumchloridlösung aus 10 ccm ½ normaler Paratoluidinchlorhydratlösung dargestellt. Man beobachtet keine Veränderung; fügt man aber dazu noch 5 ccm 5fache normale Natronlauge, so tritt sofort ein lebhafter Toluazidgeruch auf und es bildet sich ein brauner Niederschlag. Dieser wird abfiltriert, wenn eine filtrierte Probe der Lösung nicht mehr mit β-Naphtol reagiert.

Der Rückstand bildet ein hellbraunes Pulver, das getrocknet 1 g wog. Es ist identisch mit dem schon früher beschriebenen Triazen aus p. Toluidin und Diazosulfanilsäure. (Mit β-Naphtol bildet es langsam einen Farbstoff, es bildet ein schwer lösliches Calciumsalz u. s. w.).

Die angesäuerte Lösung liefert bei der Destillation eine saure Flüssigkeit, die intensiv nach N_3H riecht. Die Stickstoffwasserstoffsäure lässt sich darin leicht charakterisieren, durch ihr explosives Silbersalz und die rote Färbung, welche ihre Lösung mit Ferrichlorid liefert.

3. Semicarbazid und Diazoverbindungen.

a) Semicarbazid und Benzoldiazoniumchlorid.

Semicarbazid [20]) reagiert in essigsaurer Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid unter Bildung eines kristallinischen Diazohydrazides. Dieses ist aber sehr unbeständig und wurde nicht isoliert. Vielmehr wurde versucht, davon direkt das Tetrazol zu gewinnen, aber ohne Erfolg. Behandelt man nämlich die Suspension des Diazohydrazides mit Natronlauge, so zersetzt sich dieses langsam unter Bildung harziger Produkte.

[20]) Bull. soc. Paris (3) 33, 162—165. C. 1905, I, 597.

Schliesslich bekommt man eine Lösung, die tief braun gefärbt ist und sehr stark nach Diazobenzolimid riecht. Wird diese Lösung ausgeäthert, die getrennte Aetherschicht mit Salzsäure extrahiert, und diese mit Natronlauge versetzt, so entsteht eine minimale Fällung, aus welcher keine definierten Verbindungen zu isolieren sind.

Benzolazosemicarbazid ist also das erste Diazohydrazid (ausgenommen die Diazohydrazide aus Tribrombenzoldiazoniumsulfat), aus einem Acylhydrazin, das mit Alkali kein Tetrazol zu liefern vermag.

b) Semicarbazid und p. Toluoldiazoniumchlorid.

Bringt man in eine saure p. Toluoldiazoniumchloridlösung ein Aequivalent Semicarbazid, so bemerkt man eine schwache Trübung und die Ausscheidung von wenig Flocken. Fügt man aber dazu eine zur Abstumpfung der Säure nötige Menge Natriumacetat, so färbt sich die Flüssigkeit bräunlichrot und es bildet sich ein glänzender, aus flachen Blättchen bestehender, kristallinischer Niederschlag, der nach kurzer Zeit abfiltriert wird. Es ist dann infolge geringer Zersetzung rosa gefärbt und riecht eigentümlich nach Toluazid.

Dieses Diazohydrazid ist äusserst unbeständig, es lässt sich nicht aufbewahren, schon nach einer Stunde ist es mit prachtvoll glänzenden Kristallen durchsetzt, die in sehr schöner Weise die „Farben dünner Blättchen“ zeigen.

Es ist sehr leicht in organischen Lösungsmitteln löslich, aber unter fast augenblicklicher Spaltung, und zwar in analoger Weise wie das Kondensationsprodukt von Monoacetylhydrazin und Diazosulfanilsäure, in die-

sem Falle in Carbaminsäureazid NH_2CON_3 und p. Toluidin.

Versetzt man eine ätherische Lösung mit Petroläther, oder lässt man sie einige Zeit in einer Kältemischung stehen, so fallen farblose Kristalle aus, die bei 98° schmelzen und alle Eigenschaften des Carbaminsäureazides zeigen. (Mit Natronlauge erwärmt, entwickelt es NH_3, am Geruch und an der Curcumapapierreaktion erkennbar; mit Silbernitrat tritt im ersten Moment keine Fällung ein, beim Stehen aber oder rascher beim Erwärmen bildet sich das Charakteristische explosive Silbersalz der Stickstoffwasserstoffsäure als unlöslicher weisser käsiger Niederschlag.)

In der ätherischen Lösung bleibt p. Toluidin beim Verdampfen des Aethers zurück, am Schmelzpunkt 42° erkennbar.

2. Verhalten des p. Toluolazosemicarbazides gegen Natronlauge und Natriumäthylat.

Das p. Toluolazosemicarbazid wird durch wässrige Alkalien ohne Tetrazolbildung zersetzt. Versucht man, die Kondensation durch Natriumäthylat in alkoholischer Lösung zu bewirken, so bekommt man beim Hinzufügen des Diazohydrazides eine zitronengelbe Lösung, und es fällt ein sandiger, weisser Niederschlag aus. Dieser Niederschlag besteht hauptsächlich aus Natriumkarbonat und Natriumazid; aus der alkoholischen Lösung lassen sich durch fraktioniertes Fällen mit Wasser zwei Produkte erhalten: erstens das Diazoamidotoluol $CH_3C_6H_6NHN = NC_6H_4CH_3$, gelbe oder fast weisse lange Nadeln, Schmelzpunkt 116°, zweitens p. Toluidin, weisse Blättchen, die bei 42° schmelzen, es entsteht aber kein Tetrazol.

3. Nitrosierung des p. Toluolazosemicarbazides.

Wenn man die frischbereitete Suspension des Diazohydrazides mit einem Aequivalent Natriumnitritlösung und einer hinreichenden Menge Salzsäure versetzt, so verwandelt sich die farblose, kristallinische Fällung in eine gelbe, flockige um. Zugleich tritt der Geruch der Stickstoffwasserstoffsäure auf.

Diese neue Verbindung lässt sich filtrieren. Nach einigen Minuten, sogar unter Wasser, zersetzt sie sich plötzlich lebhaft unter Zischen und Abscheidung harziger Produkte. Hat die Zersetzung auf einem Uhrglas stattgefunden, so scheiden sich in der harzigen Masse nach einiger Zeit weisse Kristalle aus, die nicht untersucht worden sind.

Beim Zusammenbringen mit Aetzalkalilösung bei — 10° findet im ersten Augenblick eine nicht unbeträchtliche Gasentwicklung statt, dann geht alles bis auf ein wenig Harz in Lösung. Diese Lösung enthält Toluolantidiazotat, sie lässt sich ohne Zersetzung erwärmen, sogar kochen, sie reagiert mit β-Naphtol nicht, wohl aber, und sehr reichlich beim Ansäuern mit Salz- oder Essigsäure. Eine entsprechende Menge Stickstoffwasserstoffsäure aber lässt sich in der Lösung nicht nachweisen.

Das Filtrat des gelben Nitrosierungsproduktes reagiert sehr lebhaft mit β-Naphtol, die Nitrosoverbindung ebenfalls.

Wird die Nitrosierung des Diazohydrazides mit Aethylnitrit und Natriumäthylat vorgenommen, so bekommt man eine gelbe Lösung und eine weisse Fällung. Dabei findet auch Gasentwicklung statt. Die Fällung besteht aus Natriumcarbonat und Natriumazid, die gelbe Lösung, mit Wasser versetzt, wird zur Entfer-

nung des Alkohols im Vacuum verdunstet und liefert dabei Diazoamidotoluol und Toluazid. Extrahiert man noch die wässrige Flüssigkeit mit Aether, so enthält dieser neben etwas p. Toluidin eine bei zirka 177° schmelzende Verbindung, die sublimierbar ist. Die Verbindung lässt sich jedoch nicht identifizieren, da deren Menge zu gering ist.

Arbeitet man mit Kaliumäthylat in ätherischer Lösung, so bekommt man auch keine definierten Produkte in genügender Menge, um sie zu identifizieren.

c) Semicarbazid und Diazosulfanilsäure.

Werden 1,5 g Semicarbazid, 3,8 g Diazosulfanilsäure mit wenig Wasser und Kochsalz bei niederer Temperatur zusammen turbiniert, wird dazu noch tropfenweise Natriumkarbonatlösung zugegeben (10 ccm doppelnormal), so bildet sich ein weisser Niederschlag, und eine filtrierte Probe reagiert dann mit β-Naphtol nicht mehr.

Nach zirka einer Stunde wird abfiltriert und man bekommt 1 g einer weissen Substanz. Die abfiltrierte Flüssigkeit reagiert sauer und der Niederschlag erweist sich als Sulfanilsäure. Die Substanz besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern verkohlt bei höherer Temperatur, beim Umkristallisieren zeigen die erhaltenen Kristalle die charakteristische Form der Sulfanilsäurekristalle.

Hier hat sich also das gebildete Diazohydrazid momentan wieder gespalten, so dass man nur seine Bruchstücke als Reaktionsprodukte erhalten kann. Die Spaltung hat, wie bei den anderen Diazohydraziden aus Semicarbazid in aromatisches Amin und Säureazid stattgefunden.

II. Abschnitt.
Weitere Versuche zur Pentazolsynthese.

1. Versuch mit Natriumazid und Stickstoff.

In einem geglühten und gewogenen Porzellanschiffchen wog ich 0,1 g Na-Azid ab. Das Schiffchen wurde dann in ein Verbrennungsrohr eingeschoben; dieses befand sich in einem aus Asbestplatten bereiteten Luftbad, das durch einen kleinen Verbrennungsofen geheizt wurde.

In die Röhre leiteten wir Stickstoff[21]) bis alle Luft vertrieben war. Die Rohrmündung, die nicht mit dem Gasometer in Verbindung war, wurde nun geschlossen und wir wärmten langsam das Luftbad an, bis eine Temperatur von 300° bis 350°[22]) erreicht wurde. Es zeigte sich aber keine Absorption und als wir nach mehreren Stunden das Schiffchen zurückwogen, war keine Gewichtsänderung bemerkbar.

2. Versuch mit Dioxyammoniak und Phenyltriazen.

Eine ätherische Lösung von Phenyltriazen (aus 1 g Phenyltriazenkupfer[23]) dargestellt) wurde mit

[21]) Der Stickstoff wurde aus Luft, durch Ueberleiten derselben über glühende Kupferspiralen, bereitet.

[22]) Oberhalb 400° zersetzt sich das Natriumazid unter schwacher Verpuffung.

[23]) B. 40. 2381.

einer wässerigen Lösung von 1,3 g Nitrohydroxylamin durch Turbinieren heftig durchgeschüttelt. (Temperatur — 15°.)

Von Zeit zu Zeit wurden Proben der ätherischen Schicht mit verdünnter Säure versetzt, und es wurde beobachtet, ob beim Schütteln eine Stickstoffentwicklung noch stattfindet. Als dies nicht mehr der Fall war, trennte ich die beiden Schichten voneinander. Die wässrige Schicht enthielt noch viel unverändertes Nitrohydroxylamin, die ätherische Schicht Anilin, das leicht durch Salzsäure zu entziehen war.

Die ätherische Lösung, in der dann eventuell das Phenylpentazol sich befinden sollte, hinterlies beim Abdampfen keinen Rückstand.

Bei Zusatz einer schwächeren organischen Säure, wie Phosphorsäure, war die Zersetzung des Triazens nur rascher, und es fand noch dazu eine Spaltung des Nitrohydroxylamins zu salpetriger Säure statt, so dass man in der ätherischen Schicht Diazoamidobenzol und dessen Zersetzungsprodukte finden konnte.

Versuche, die freiwerdende salpetrige Säure mit Dimethylanilin zu binden, blieben erfolglos.

Benzsulfhydroxamsäure in alkalischer Lösung reagiert mit Phenyltriazen in ätherischer Lösung nicht, beim Abdampfen des Aethers hinterbleibt schliesslich nur Anilin.

3. Versuche mit Azoharnstoff- und Azoguanidinderivaten.

Darstellung von Carbaminsäureazid $NH_2 CO N_3$.

Die rohe Semicarbazidlösung, wie sie nach Bouveault und Locquin [24]) erhalten wird, wird unter Küh-

[24]) Bull. soc. Paris (3) 33, 162—165. C. 1905, I, 597.

lung mit einem Aequivalent Nitrit und einem Aequivalent Säure versetzt. Dabei findet eine nicht unbeträchtliche Stickstoffentwicklung statt. Nach dem Aussalzen mit Ammonsulfat äthert man aus und destilliert den Aether ab. Der Rückstand besteht nach dem Waschen mit wenig Aether und Gasolin aus reinem Azid. Ausbeute zirka 60 Proz. der Theorie.

Harnstoffazocyanid.

Hantzsch[25]) erhielt diese Verbindung in sehr schlechter und wechselnder Ausbeute (höchstens 10% der Theorie), indem er auf konzentrierte Cyankaliumlösung festes Azid einwirken liess, und diese Operation zuerst bei 50°, dann unter Wasserkühlung ausführte.

Wir versuchten vergeblich, die Ausbeute zu verbessern, indem wir einen Ueberschuss von Cyankalium hinzufügten, und mit Essigsäure das überschüssige Alkali abstumpften. Allein, ob wir neutral oder sauer, konzentriert oder verdünnt arbeiteten, erhielten wir das Cyanid nur in äusserst geringer Menge (2—3 Proz. der Theorie). Wir konnten aber, je nach den Bedingungen, das Auftreten mehrerer anderer hochschmelzender Verbindnugen beobachten, die wir aber nicht näher untersuchten.

Das Cyanid reagiert mit alkalischen Diazoverbindungen, wir verfügten aber über zu wenig Substanz, um die Reaktionsprodukte zu fassen.

Versuche zur Darstellung von Harnstoffazosulfon.

Nach Hantzsch[26]) reagiert die Benzolsulfinsäure mit Diazoverbindungen, indem Wasser abgespalten wird und Sulfone gebildet werden.

[25]) A. 314, 355.

[26]) B. 31, 340.

Wir wünschten nun auch Carbaminsäureazid mit Benzolsulfinsäure in Reaktion zu bringen, um durch Addition ein solches Sulfon zu erhalten:

$$NH_2\,CO\,N_3 + C_6\,H_5\,SO_2\,H \longrightarrow NH_2\,CO\,NH\,N = N - SO_2\,C_6\,H_5$$

Es gelang uns aber nur, Bruchstücke dieses Sulfons zu bekommen, nämlich: Benzolsulfosaures Ammon, wenn wir in trockener benzolischer Lösung arbeiteten, Benzolsulfamid bei Verwendung wässriger Lösungen.

Lässt man äquimolekulare Mengen des Azids und der Benzolsulfinsäure in benzolischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so bemerkt man keine Reaktion. Man muss dabei sehr verdünnt arbeiten, da diese Verbindungen in kaltem Benzol schwer löslich sind.

Erhitzt man aber zum Sieden, so bemerkt man, dass die Flüssigkeit bald heftig stösst, und es bildet sich ein kristallinischer Niederschlag, zugleich entweichen stechend riechende saure Gase (N_3H. CONH). Nach ein paar Stunden wird heiss filtriert. Aus der Lösung kristallisiert beim Erkalten unveränderte Sulfinsäure und andere Produkte, die wir nicht genau untersuchten. (Phenylthiosulfosäurephenylester?) Der Rückstand der Filtration bildete weisse, biegsame Blättchen, die bei 271° schmolzen (nicht sehr scharf). Beim Umkristallisieren blieb der Schmelzpunkt konstant; die Analyse zeigte, dass hier benzolsufosaures Ammon[27]) vorlag.

---

[27]) Norton, C. 1897, II, 1131.

0,2129 g Subst. gaben 0,3239 g CO_2 und 0,1022 g H_2O
0,2341 g „ „ 18 cm^3 N, t = 17°, B = 707,5
0,2567 g „ „ 0,3404 g $BaSO_4$
Berechnet $C_9H_9O_3NS$
C = 41,14 % H = 5,18 % N = 8,01 % S = 18,32 %
Gefunden
C = 41,50 % H = 5,34 % N = 8,21 % S = 18,47 %

Glatter findet der Zerfall in wässriger Lösung statt. Die beiden Verbindungen reagieren in der Kälte nicht aufeinander; erhitzt man aber, so findet bei zirka 60° eine ziemlich lebhafte Gasentwicklung statt; beim Erkalten füllt sich die Flüssigkeit mit glänzenden Blättchen, die, abfiltriert, bei 156° schmelzen. Es ist also Benzolsulfamid $C_6H_5SO_2NH_2$, was durch eine N.-Bestimmung bestätigt wurde.

0,1406 g Subst. lieferten 11,5 cm^3 N, t = 18°, B = 718
Berechnet: $C_6H_7O_2NS$ N = 8,91 %
Gefunden: N = 8,89 %

Die Bildung des Sulfamids erklärt sich durch Spaltung des primär gebildeten Sulfons.

$$NH_2CONHN=N-SO_2C_6H_5 \longrightarrow NH_3 + CO_2 + C_6H_5SO_2NH_2 + N_2$$

Darstellung von Amidoguanidin aus Natriumcyanamid und Hydrazinsulfat.

Thiele[28]) stellt bekanntlich das Amidoguanidin durch Reduktion des Nitroguanidin dar. Da aber jetzt Hydrazinsulfat ein leicht zugängliches Handelsprodukt geworden ist, versuchten wir, Amidoguanidin aus Hydrazinsulfat und Natriumcyanamid, das jetzt ebenfalls zu billigem Preis zu haben ist, zu bekommen.

[28]) A. 270, 54.

Allerdings hat Pellizari[29]) dasselbe schon versucht, er arbeitet aber in alkoholischer Lösung, und da besonders Hydrazinsulfat darin ausserordentlich schwer löslich ist, so bekam er trotz tagelangem Kochen nur wenig Amidoguanidinsalz, so dass diese Reaktion nur als Bildungsweise zu betrachten ist.

Arbeitet man aber in wässriger Lösung, so bekommt man schliesslich das umkristallisierte reine Amidoguanidinsalz in einer Ausbeute von 50—55 Proz. der Theorie, wobei zu bemerken ist, dass das Ausgangsmaterial, das technische Natriumcyanamid, wahrscheinlich sehr unrein ist.

86 g Natriumcyanamid wurden in 300 ccm Wasser gelöst, dazu fügten wir 130 g Hydrazinsulfat, das sich sofort unter Erwärmung löst. Dabei entsteht viel Blausäure, so dass man unter einem guten Abzug arbeiten muss. Man kühlt zugleich mit Eiswasser, um eine gar zu starke Temperaturerhöhung zu vermeiden.

Es geht folgende Reaktion vor sich:

$$CN_2Na_2 + SO_4H_2NH_2NH_2 \longrightarrow SO_4Na_2 + NH_2CNH\,NH\,NH_2$$

Nach einiger Zeit fügt man noch ein Aequivalent Salpetersäure hinzu, und destilliert hierauf im Vacuum. Der Rückstand wird mehrmals mit kochendem Alkohol extrahiert, dieser liefert beim Abkühlen und Einengen das rohe Amidoguanidinnitrat. Einmal aus wenig Wasser umkristallisiert, zeigt es den von Thiele angegebenen Schmelzpunkt 144°. Ausbeute 70 g.

---

[29]) Gaz. 24, I, 453.

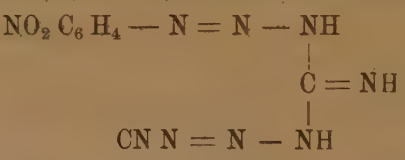
Guanidinazocyanid und Diazoverbindungen.

1. Guanidinazocyanid und p. Nitrobenzoldiazoniumchlorid.

Aus Amidoguanidin bereiteten wir nach Thiele-scher Vorschrift[30]) das Guanidinazocyanid.

Bringt man in eine stark abgekühlte[31]) karbonat-alkalische p. Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung ein Aequivalent Cyanid, gelöst in möglichst wenig Natron-lauge, so scheidet sich nach einiger Zeit ein flockiger, feuerroter Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert, getrocknet und aus Pyridin und Aether umgefällt. Er bildet dann ein ziegelrotes Pulver, das bei 158° unter Zersetzung schmilzt. Beim weiteren Umfällen aus Alkohol-Petroläther ändert sich der Zersetzungspunkt kaum.

Die Analyse ergab kein befriedigendes Resultat, wohl aber kann man aus den Zahlen annehmen, dass ein Gemisch eines p. Nitrobenzolazoguanidinazocyanid



und dessen Natriumverbindung vorliegt.

0,1552 g Subst. lieferten 61,1 cm^3 N, t = 19,5°, B = 707,5
0,4044 g „ „ 0,08645 g Na_2SO_4

Berechnet für $C_8H_6O_2N_9Na$ N = 44,55 % Na = 8,13 %
Gefunden N = 42,78 % Na = 6,13 %

Als wir die Substanz frei von Natrium erhalten wollten, und sie deswegen aus ihrer wässrigen Lösung

[30]) A. 305, 65.

[31]) Um ein Ausfrieren zu vermeiden, ist es notwendig, die Lösung mit Kochsalz zu versetzen, dieses bedingt auch die Ausscheidung des Kupplungsproduktes durch Aussalzen.

mit Essigsäure fällten, verpuffte der so erhaltene gelbe Niederschlag beim Trocknen im Exsiccator, so dass wir auf eine Analyse verzichteten.

Das Rohprodukt der Kondensation mit Aetzalkalien erwärmt, zersetzt sich, ohne dass wir in den entstandenen Verbindungen ein Pentazolderivat auffinden konnten.

2. Guanidinazocyanid und p. Toluoldiazoniumchlorid.

Dasselbe gilt für das Kondensationsprodukt des Guanidinazocyanides mit p. Toluoldiazoniumchlorid.

2,4 g (2 Aequivalente) Guanidinazocyanid wurden in 40 ccm normaler Natronlauge gelöst und diese in eine auf — 10° abgekühlte, karbonatalkalische Diazolösung (aus 40 ccm normale p. Toluidinchlorhydratlösung bereitet) eingebracht. Nach einiger Zeit wurden noch 20 ccm 5fach normaler Natronlauge hinzugefügt und die Lösung über Nacht stehen gelassen. Am folgenden Morgen wurde mit aufgesetztem Kühler auf dem Wasserbad erwärmt, bis eine nicht unbeträchtliche Gasentwicklung aufgehört hatte; nach dem Erkalten wurde ausgeäthert.

Der getrocknete Aether wurde grösstenteils abdestilliert, der Rückstand mit Petroläther versetzt. Nach einiger Zeit wurde abfiltriert.

Der Rückstand bestand aus einem gelben Kristallpulver, das bei 162° unter Zersetzung schmolz. Beim fraktionierten Kristallisieren konnte ich es weder aschenfrei erhalten, noch mit einem konstanten Schmelzpunkt erzielen. Es war aber kein Pentazol, da es, mit Säure behandelt, lebhaft mit alkalischer β-Naphtollösung reagierte. Diese Substanz untersuchte ich nicht weiter.

Das Filtrat enthielt p. Toluidin, erkennbar am Schmelzpunkt 42° und dem seines Acetylderivates 153°.

Darstellung eines Guanidinazosulfons.

Eine nach Thiele[32]) bereitete Diazoguanidinnitratlösung aus 9,5 g Amidoguanidinnitrat ($^7/_{100}$ Mol.) wurde bei 10° mit einer abgekühlten Lösung von 10 g Benzolsulfinsäure ($^7/_{100}$ Mol.) in 37 ccm doppelt normales Natriumkarbonat versetzt. Man lässt dann über Nacht an einem kühlen Ort stehen und filtriert ab. Das so erhaltene Sulfon bildet ein grünlichgelbes kristallinisches Pulver, das zwischen 115° und 120° unter Zersetzung schmilzt. Ausbeute = 14 g = 87% der Theorie.

Zur Analyse wurde es aus kochendem Methylalkohol umkristallisiert, worin es sich träge, aber reichlich löst. Beim Erkalten kommt ein Teil in harten, grobkristallinischen Krusten heraus, beim Abdampfen des Filtrats bei Zimmertemperatur bleibt schliesslich eine klebrige Masse zurück, die im Exsiccator nach und nach fester wird und nicht weiter untersucht wurde.

Die umkristallisierte Probe schmolz gegen 122° unter lebhafter Zersetzung.

Analyse:

0,2048 g Subst. gaben 51,8 cm^3 N, t = 18°, B = 712
0,3585 g „ „ 0,3653 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_7H_9O_2N_5S$

N = 30,83% S = 14,11%

Gefunden

N = 30,60% S = 13,99%

---

[32]) A. 270, 46.

Das Sulfon ist in Wasser und gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Es löst sich unter schwacher Gasentwicklung und teilweiser Zersetzung in Natronlauge. Beim Ansäuern fällt ein Teil, der den Schmelzpunkt der ursprünglichen Substanz zeigt, wieder heraus.

Es verpufft mit lebhafter Feuererscheinung bei der Berührung mit konz. Salpetersäure, so dass bei der Schwefelbestimmung nach Carius eine gewisse Vorsicht empfehlenswert ist.

Das Sulfon lässt sich nicht längere Zeit aufbewahren.

Guanidinazosulfon und p. Toluoldiazoniumchlorid.

Eine auf — 15° gekühlte ätzalkalische Diazotoluollösung (aus 40 ccm ½ normaler p. Toluidinchlorhydratlösung dargestellt), wird mit einer ebenfalls abgekühlten Suspension von 4,6 g Sulfon in 50 ccm Wasser versetzt. Das Ausfrieren wird auch hier durch Sättigen der Flüssigkeiten mit Kochsalz vermieden.

In dem Masse, wie das Sulfon sich in Alkali löst, reagiert es mit der vorhandenen Diazoverbindung unter Bildung eines orange gefärbten Niederschlages und schwacher Gasentwicklung. Nach mehrstündigem Stehen unter öfterem Umrühren wird es abfiltriert.

Der Niederschlag, der zirka 2 g wiegt, wird in Wasser gelöst, und durch Kochsalz wieder ausgefällt, nach einmaligem Wiederholen dieser Operation bildet er eine glänzende, weisse kristallinische Masse. Diese wird noch einmal in Wasser gelöst und die Lösung mit Essigsäure versetzt: es scheiden sich weisse, feine Kristalle aus, die sich am Licht rasch gelb und dann braun färben. Diese Verbindung verpufft bei zirka

78°, sie ist auch durch Reibung oder durch Schlag zur Explosion zu bringen. Versetzt man ihre alkoholische Lösung mit einer solchen von β-Naphtol, so erstarrt nach ein paar Sekunden die ganze Masse zu einem roten Kristallbrei von p. Toluolazo-β-Naphtol.

Dieses Verhalten entspricht dem des von Wolff[33]) aus Phenylazid und Cyankalium erhaltenen Benzolazocyanamid. Auch dieses ist explosiv, bildet ein Natriumsalz, kuppelt mit Phenolen und färbt sich am Licht rasch dunkel.

Zur Analyse verwendeten wir die Substanz, wie sie durch Fällen der gereinigten Natriumverbindung mit Essigsäure zu erhalten ist.

0,0964 g Subst. gaben 31 cm^3 N, t = 16°, B = 708
0,1074 g „ „ 0,2356 g CO_2 und 0,0480 gr H_2O

Berechnet für $C_8 H_8 N_4$

C = 59,95 % H = 5,04 % N = 35 %

Gefunden

C = 59,78 % H = 4,97 % N = 34,89 %

Es liegt also p. Toluolazocyanamid vor

$$CH_3 C_6 H_4 N = N - NH CN.$$

Das Filtrat des Kupplungsproduktes, mit überschüssiger Salzsäure versetzt, scheidet eine voluminöse Masse aus:

Diese wird abfiltriert und mit wenig Alkali verrührt. Die so erhaltene Lösung wird von harzigen Produkten filtriert und das Filtrat abermals mit Salzsäure angesäuert. Es fallen kleine Nädelchen aus, die, aus Wasser umkristallisiert, bei 86° schmelzen. Es ist also Benzolsulfinsäure, die weiter charakterisiert wird durch die Bildung eines gelben Ferrisalzes,

[33]) B. 37, 2374.

das unlöslich in Wasser und Essigsäure ist, löslich aber unter braunroter Färbung in Mineralsäuren.

Das Filtrat der rohen Sulfinsäure riecht sehr stark nach Stickstoffwasserstoffsäure. Destilliert man ein Drittel davon ab, so ist alle Stickstoffwasserstoffsäure in das Destillat übergegangen, wo sie leicht durch die Bildung ihres explosiven Silbersalzes nachzuweisen ist.

Curriculum vitae.

Ich, Guillaume de Montmollin, protestantischer Konfession, wurde am 1. März 1884 als Sohn des Dr. med. Henri de Montmollin in Neuchâtel (Schweiz) geboren, wo ich das „Gymnase classique“ besuchte und im Juli 1903 das „Baccalauréat ès Lettres“ erwarb.

Im Herbst 1903 bezog ich die chemische Schule des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich, bestand 1905 das Examen zum Vordiplom und im März 1907 erhielt ich das Diplom als technischer Chemiker.

In dem folgenden Sommer-Semester arbeitete ich unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. R. Willstätter, im Herbst 1907 wurde ich an der Ludwig-Maximilians-Universität zu München immatrikuliert, wo ich im November 1907 das Verbandsexamen bestand.